
I. *Beobachtungen über die Passivität des Wismuthes; von L. F. Schönbein.*

In einer Reihe von Abhandlungen habe ich im Laufe der beiden letzten Jahre die Resultate meiner Untersuchungen über das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff, theils durch die Annalen und einige auswärtige naturwissenschaftliche Zeitschriften, theils auch in einem eigenen Werkchen ¹⁾, bekannt gemacht. Wenn es mir nun auch nicht gelungen zu seyn scheint, die Aufmerksamkeit meiner gelehrten Landsleute auf diesen, in theoretischer wie in praktischer Hinsicht gewiss nicht uninteressanten Gegenstand in dem Grade hinzulenken, daß sie denselben selbst weiter verfolgt und bearbeitet hätten, so ist mir doch die Genugthuung geworden, daß dieß von einigen ausgezeichneten Naturforschern des Auslandes geschehen ist, und namentlich Faraday und Berzelius die theoretische Wichtigkeit meiner Beobachtungen anerkannt haben. Wie ich aus einer kurzen Notiz ersehe, welche das letzte Heft der *Biblioth. univ.* enthält, sind in der chemischen Section der diesjährigen Versammlung der britischen Naturforscher in Liverpool die Passivitätserscheinungen Gegenstand der Besprechung gewesen, und neue interessante Beobachtungen darüber von Dr. Andrews und Hrn. Hartley mitgetheilt worden.

Das Wenige, was die Genfer Zeitschrift über den Vortrag des Dubliner Naturforschers veröffentlicht, hat mich veranlaßt, das Verhalten des Wismuthes zur Salpetersäure, wie überhaupt die elektrochemischen Beziehungen dieses Metalles zum Sauerstoff durch eine Reihe von Versuchen näher zu prüfen, um zu ermitteln, ob

1) Das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff; Basel 1837.

die Passivität des Eisens und diejenige des Wismuthes Erscheinungen derselben Art sind, auf der gleichen Ursache beruhen.

Zunächst bemerke ich, daß ich die Angabe Andrew's vollkommen richtig gefunden habe, gemäß welcher nämlich Wismuth durch voltaische Combination mit Platin in einen solchen Zustand versetzt werden kann, daß es von Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. nicht mehr merklich angegriffen wird, während es eine bekannte Thatsache ist, daß unter den gewöhnlichen Umständen eine Säure von der angegebenen Stärke besagtes Metall mit großer Lebhaftigkeit oxydirt und auflöst. Um in dem Wismuth diesen Zustand chemischer Unthätigkeit hervorzurufen, braucht man dasselbe nur mit Platin innerhalb der Säure in innige Berührung zu bringen. Es tritt jedoch derselbe nach meinen Erfahrungen nicht augenblicklich ein, wie dieß mit dem Eisen der Fall ist, das sich in voltaischer Combination mit Platin befindet, sondern es dauert eine lebhafte chemische Thätigkeit zwischen Wismuth und Salpetersäure einige Zeit fort, auf welche Weise man auch die sich berührenden Metalle in letztere bringen mag. An dem Aufhören der Gasentwicklung und dem Glänzendwerden des eintauchenden Wismuthes erkennt man, daß das Maximum der schützenden Wirkung des Platins auf ersteres Metall eingetreten ist, und man kann nun, nachdem ein solcher Zustand hervorgerufen, das Platin von dem Wismuth entfernen, ohne daß dieses wieder in der Salpetersäure zu rascher chemischer Thätigkeit gelangt.

Es ist vielleicht hier der geeignete Ort für die Bemerkung, daß die salpetrichte Säure (salpetrichte Salpetersäure) das Wismuth nicht nur nicht angreift, sondern daß dieses Metall, wenn man es nur einige Augenblicke in letztgenannte Säure eingetaucht hat, in Salpetersäure von 1,4 gebracht werden kann, ohne von dieser stärker afficirt zu werden, als dieß in dem Falle

geschieht, wo das Wismuth durch Platin passivirt worden ist. Rauchende Salpetersäure von 1,5 wirkt zwar auch nicht merklich auf das Wismuth, allein wenn man dasselbe aus dieser Säure in eine von 1,4 bringt, so wird es gerade so angegriffen, als befände es sich in seinem natürlichen Zustande.

Ob nun gleich die Art der Erregung der Passivität des Wismuthes gegen die Salpetersäure (vermittelt vol-taischer Combination) die größste Aehnlichkeit hat mit derjenigen, welche das Eisen in einen gleichen Zustand gegen die nämliche Säure versetzt, so zeigt sich doch bei genauerer Untersuchung der Sache eine ziemlich grofse Verschiedenheit zwischen dem Verhalten beider Metalle, und es dürfte vielleicht aus den Thatsachen, von denen sogleich die Rede seyn wird, unter andern Folgerungen auch diejenige sich ziehen lassen, dafs die Passivität des Wismuthes auf eine andere Weise erregt wird, als die des Eisens, oder vielmehr, dafs die eigenthümlichen Zustände beider Metalle keine idente, sondern nur ähnliche Wirkungen verschiedener Ursachen sind. Dem Augenschein nach wird das Wismuth durch die Berührung mit Platin vollkommen chemisch indifferent gegen Salpetersäure von 1,4 gemacht; denn man bemerkt an jenem Metalle, wenn dessen Passivität eingetreten ist, durchaus keine Entwicklung von Stickoxydgas mehr, und seine Oberfläche erscheint vollkommen metallisch. Es läfst sich aber auf verschiedene Weisen zeigen, dafs die chemische Thätigkeit zwischen Säure und Metall nichts desto weniger ununterbrochen fort dauert, dafs also die Passivirung des Wismuthes nicht in einer gänzlichen Aufhebung, sondern nur in einer starken Verminderung der chemischen Action beider Stoffe auf einander besteht. Wie ich in früheren Abhandlungen schon dargethan habe, verhält sich in dieser Beziehung das Eisen auf eine ganz andere Art, denn es läfst sich dieses Metall absolut indifferent gegen Salpetersäure machen.

Die Thatsachen, welche die Fortdauer der chemischen Thätigkeit zwischen dem passivirten Wismuth und der Salpetersäure beweisen, sind folgende.

Setzt man das eine Ende des Galvanometerdrahtes mit dem besagten in die Säure eintauchenden Metall in Verbindung, und führt hierauf das andere Ende des gleichen Drahtes in die saure Flüssigkeit ein, so wird die Nadel des Instruments heftig bewegt, und es ergiebt sich aus der Richtung des unter diesen Umständen auftretenden Stroms, daß das Wismuth das sogenannte positive Element der Kette und folglich in Oxydation begriffen ist. Wie oft nun auch diese Kette geschlossen werden mag, immer zeigt sich ein Ström von gleichbleibender Richtung, was die Fortdauer besagter chemischer Action aufser Zweifel stellt.

Macht man mit Eisen denselben Versuch, so zeigt sich, meinen Erfahrungen zufolge, ein Strom nur in dem Augenblick, wo die Passivirung des Metalls erfolgt, d. h. in dem Augenblicke des Eintauchens desselben in die Säure. Passives Eisen, auf welche Art es auch mit Platin combinirt seyn mag, veranlaßt innerhalb der Salpetersäure auch nicht den allerschwächsten Strom, was als Beweis für die vollkommene Abwesenheit chemischer Thätigkeit auf Seite des Eisens gelten muß ¹⁾.

Das verschiedenartige Verhalten des letzteren Metalls und des Wismuths unter den so eben angeführten Umständen würde allein schon hinreichen, die Richtigkeit der weiter oben ausgesprochenen Behauptung darzuthun; ich will jedoch noch einige weitere thatsächlichen Beweise dafür anführen, daß zwischen dem passiven Wismuth und der Salpetersäure nicht alle chemische Reaction aufgehoben ist.

Nach Herschel's und meinen eigenen Erfahrungen wird passives Eisen in Salpetersäure immer thätig, wenn man dasselbe mit einem in chemischer Thätigkeit

1) Siehe in meinem Werkchen das Kapitel: Gibt es Contactselektricität?

begriffenen Metall irgend einer Art berührt. Setzt man nun mit möglichst stark passivirtem Wismuth passives Eisen in Berührung, so geräth letzteres in chemische Thätigkeit, zum Beweise, daß ersteres Metall in einem gleichen Zustande sich befindet. Die Fortdauer der chemischen Thätigkeit des scheinbar ganz passiven Wismuths erhellt ferner aus der Thatsache, daß fortwährend von ihm Streifen abwärts sich senken, daß das Metall nach einiger Zeit mit einer grünblauen Flüssigkeitsschicht (salpetrische Säure) sich umgeben zeigt, und endlich, daß Salpetersäure, in welche man bereits passivirtes Wismuth bringt, um so mehr Wismuthnitrat enthält, je länger dieses Metall in derselben gelegen hat. Alle diese Erscheinungen zeigen sich am Eisen nicht, und es ergibt sich somit aus den vorangeschickten Angaben als allgemeines Resultat, daß das Wismuth von ersterem Metall darin sich unterscheidet, daß in ihm (dem Wismuth) durch voltaische Combination mit Platin die chemische Affinität zu dem Sauerstoff der Salpetersäure nur geschwächt, nicht aber gänzlich aufgehoben werden kann.

Wie ich sowohl in meinen durch die Annalen bekannt gemachten Aufsätzen, als in dem vor kurzem erschienenen Werkchen: »Das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff«, umständlich nachgewiesen habe, läßt sich in diesem Metalle die Passivität auf sehr verschiedenen Wegen hervorrufen. Ich habe namentlich gezeigt, daß unter allen, das Eisen gegen die Einwirkung des Sauerstoffs schützenden Substanzen das braune Bleihyperoxyd den höchsten Grad von Wirksamkeit besitzt, und es alle sogenannten negativen Metalle in dieser Beziehung bei weitem übertrifft. Auf jede nur immer mögliche Weise verband ich bereits dieses Oxyd mit dem Wismuth, aber immer verhielt sich letzteres gegen Salpetersäure von 1,4 gerade so, wie wenn es in dieselbe ohne irgend eine voltaische Combination gebracht worden wäre. Ich muß indessen bei diesem Anlaß ausdrücklich bemerken, daß

Bleihyperoxyd mit dem Wismuth in keine so innige directe Berührung sich bringen läßt, als mit dem Eisen, aus dem einfachen Grunde, weil jenes Metall an ihm die Erzeugung des besagten Oxydes auf elektro-chemischem Wege nicht gestattet, wie das Eisen oder Platin. Ich überzog daher zuerst das erstere der letztgenannten Metalle (in Drahtform) mit Bleihyperoxyd, indem ich dasselbe als positiven Pol einer Säule in eine Auflösung von essigsauerm Bleioxyd einige Minuten lang eintauchen liefs ¹⁾, und brachte dann mit diesem Drahte auf eine geeignete Weise das Wismuth in Verbindung. Da nun ein gewöhnlicher Eisendraht, verbunden mit einem auf die so eben beschriebene Weise mit Bleihyperoxyd bedeckten Drahte des gleichen Metalles, vollkommen passiv sich verhält gegen Salpetersäure von beliebigem Concentrationsgrade, das heist gerade so, als wenn mit ersterem Drahte das Hyperoxyd unmittelbar verbunden wäre, so erhellt hieraus, dafs die gedachte indirecte Combinationsweise des Wismuths mit dem Oxyd einer directen gleich zu setzen ist. Und doch läßt sich, wie bereits bemerkt worden, auf diesem Wege die Passivität in dem Metalle nicht hervorrufen, und es zeigt sich also auch in diesem Umstande wieder ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen dem Eisen und Wismuth.

Das wichtigste Resultat, welches ich aus meinen bisherigen Untersuchungen über das elektro-chemische Verhalten des Eisens erhalten habe, ist die Ermittlung der Thatsache, dafs dieses Metall, unter gegebenen Umständen als positiver Pol einer Säule functionirend, nicht nur gegen die Salpetersäure chemisch indifferent sich verhält, sondern dafs dasselbe auch den an ihm durch den elektrischen Strom ausgeschiedenen Sauerstoff eben so frei an sich auftreten läßt, als diefs das Gold oder Platin gestattet ²⁾.

1) Siehe Annalen, S. 621—22. in No. 4. u. S. 44. in No. 5. 1837.

2) Ebendas. S. 590—93. in No. 4. u. S. 492—98. in No. 7. 1836.

Wismuth nun verhält sich unter den gleichen Umständen durchaus verschieden von dem Eisen; denn nicht nur wird ersteres als positiver Pol einer Säule von der Salpetersäure sehr lebhaft angegriffen, sondern es verbindet sich auch ganz so, wie es die jetzige Theorie verlangt, mit dem Sauerstoff, der sich aus der zwischen den Elektroden liegenden und den Strom leitenden Flüssigkeit ausscheidet, auf welche Weise man auch die Säule schliessen mag. Diese Thatsache ist es nun vorzugsweise, welche mich geneigt macht, zu glauben, daß die Passivität des Eisens und diejenige des Wismuths nur äußerlich ähnliche, nicht aber idente Zustände oder Wirkungen der gleichen Ursache seyn möchten.

Würde eine solche Ansicht die richtige seyn, so folgte freilich daraus, daß der schützende Einfluß, den das Platin auf das Wismuth ausübt, ein ganz specifischer und namentlich unabhängig wäre von dem elektrischen Strome, welcher bei der innerhalb der Säure stattfindenden Berührung beider Metalle entsteht. Ich muß es gestehen, daß ich eine derartige Folgerung möglichst gern vermeiden, und die Passivitätserscheinungen am Wismuth als Wirkungen eines voltaischen Stroms betrachten möchte, wie ich dies in Beziehung auf das eigenthümliche Verhalten des Eisens darzuthun mich bemüht habe. Allein, wie schon bemerkt, gestatten die Resultate meiner Untersuchungen über das Wismuth eine solche Gleichstellung der Fälle nicht.

Auf welche Weise möchte nun aber wohl das Platin die merkwürdige Veränderung des Verhaltens des Wismuths gegen die Salpetersäure veranlassen? Ich weiß hierauf eben so wenig zu antworten, als auf die Frage, warum das Eisen seine Verwandtschaft zum Sauerstoff nicht äußert, während dieses Metall als positiver Pol einer geschlossenen Säule dient. Allein da man in neuester Zeit viel von einer *action de présence*, von einer katalytischen Kraft spricht, und dieselbe schon eine ziem-

lich bedeutende Rolle in der Chemie spielen läßt, so wird es mir wohl auch erlaubt seyn, den Gedanken auszusprechen, daß das Platin unter gegebenen Umständen auch eine solche *action de présence* ausüben möchte, deren Wirkung darin bestände, die gewöhnlichen Affinitätsverhältnisse eines Stoffs zu einem andern zu modificiren, z. B. also deren gegenseitige Verwandtschaft zu einander entweder zu schwächen oder gänzlich aufzuheben. Eben so gut, als man jetzt der Schwefelsäure das Vermögen zuschreibt, durch bloße Gegenwart den Weingeist in Wasser und Aether unzusetzen, manchen Metallen, das Wasserhyperoxyd in Sauerstoff und Wasser zu zerlegen u. dergl., eben so gut könnte man auch dem Platin die Kraft beilegen, die Affinität des von ihm berührten Wis-
muths zum Sauerstoff der Salpetersäure zu schwächen, oder, wenn man lieber will, die Verwandtschaft des Stickstoffs zum Sauerstoff zu vermehren. Ja, es läßt sich denken, daß selbst die chemische Indifferenz des Eisens auf einem ähnlichen Grunde beruhte, und also alle bis jetzt beobachteten Passivitätserscheinungen durch eine *action de présence* bedingt wären.

Durch Aufstellung derartiger Hypothesen fördert man aber nach meiner Ansicht die Wissenschaft nicht, denn dieselben sind bis jetzt wenigstens doch wohl nicht viel mehr als Masken, mit denen wir unsere Unwissenheit zu bedecken suchen, als Eselsbrücken, von denen wir Gebrauch machen, wenn uns die geltenden Theorien im Stiche lassen, und wir Wirkungen wahrnehmen, welche den von uns angenommenen Kräften nicht adäquat sind. Besser wäre es daher wohl, um über diesen Gegenstand noch ein Wort zu sagen, wenn wir geradezu erklärten: Wir wissen durchaus nicht, warum z. B. bei Gegenwart von Schwefelsäure der Weingeist in Wasser und Aether zerfällt, als daß wir von einer katalytischen Kraft als der Ursache dieser Zersetzung sprächen; denn offenbar wird durch eine solche Annahme die fragliche Erschei-

nung nicht verständlicher, noch weniger aber erklärt. Ich lege daher auch auf meinen oben geäußerten Gedanken hinsichtlich einer eigenthümlichen Wirkungsweise des Platins auf das Wismuth keinen besonderen Werth.

Noch muß ich einiger von mir beobachteten Erscheinungen gedenken, welche sich auf die Passivität des Wismuths beziehen, und die ihrer Sonderbarkeit wegen einige Aufmerksamkeit verdienen. Nachdem durch die Vermittlung des Platins das Wismuth gegen die Salpetersäure von 1,4 möglichst unthätig gemacht, und die Berührung zwischen beiden Metallen aufgehoben worden ist, so überzieht sich das metallisch-glänzende positive Wismuth mit einer schwärzlichen Hülle, welche aber in kurzer Zeit von selbst wieder verschwindet. Das Metall bleibt nun glänzend; setzt man aber dasselbe aufs Neue in Berührung mit Platin, und entfernt abermals das letzte Metall von dem erstern, so tritt der vorhin erwähnte schwarze Ueberzug wieder am Wismuth auf, um ebenfalls wieder zu verschwinden. Dieser Wechsel der Zustände an der Oberfläche des letztgenannten Metalls findet eben so oft statt, als die Herstellung und Aufhebung des Contactes zwischen Platin und Wismuth innerhalb der Salpetersäure.

Ich habe nun ausgemittelt, daß Wismuth, wenn es mit der fraglichen schwarzen Hülle umgeben, etwas stärker von der Salpetersäure angegriffen wird, als dieß geschieht, wenn das Metall eine glänzende Oberfläche zeigt. Da nun Platin, indem es Wismuth berührt, die chemische Thätigkeit dieses Metalls auf eine sehr auffallende Weise schwächt, und in Folge hiervon auch das Verschwinden des schwarzen Ueberzuges augenblicklich bewirkt, so muß das Wiederauftreten des Letztern unter den vorhin genannten Umständen nicht wenig überraschen; denn man sollte glauben, daß durch die Berührung des Platins keine Vermehrung der chemischen Thätigkeit in dem Wismuthe veranlaßt werden sollte. Allerdings tritt die Steigerung

dieser Thätigkeit nicht während des Contactes beider Metalle ein, sondern erst nach dessen Aufhebung; nichts desto weniger erscheint aber doch diese Berührung als die nächste Ursache der erwähnten Erscheinung, denn es läßt sich durchaus nicht einsehen, wie der bloße Act des Entfernens beider Metalle von einander die chemische Thätigkeit des Wismuths vermehren sollte.

Ein anderer erwähnenswerther Umstand ist, daß man den schwarzen Ueberzug auf dem Wismuth hervorrufen kann durch mechanische Mittel, nämlich entweder dadurch, daß man das passive Metall in der Säure (vermittelt eines Glasstabes) herumbewegt, oder daß man die Säure um das Wismuth sich bewegen läßt. Es verschwindet indessen aber auch die auf diese Weise erzeugte schwarze Substanz wieder von selbst. Da nun immer das Auftreten der Letztern, wie vorhin bemerkt worden, eine Folge vermehrter chemischer Thätigkeit des Wismuths ist, und, den eben gemachten Angaben zufolge, ein solches Resultat durch bloße mechanische Mittel erhalten werden kann, so erinnert dieser Umstand an die von mir beobachtete Thatsache, daß passives Eisen durch Erschütterung wieder activ wird. Es zeigt sich jedoch bei näherer Vergleichung des Verhaltens beider Metalle gegen Salpetersäure der bedeutende Unterschied, daß passives Eisen durch bloßes Bewegtwerden in dieser Säure nicht zur chemischen Thätigkeit bestimmt wird. Vielleicht findet die fragliche Erscheinung ihre Erklärung ganz einfach darin, daß durch die Bewegung eine an dem Wismuth haftende und dasselbe gegen die Salpetersäure schützende Schichte von ihm entfernt wird. Diese schützende Hülle dürfte salpetrichte Säure seyn, welche sich in Folge der langsamen Wirkung des relativ passiven Wismuths auf die Salpetersäure bildet.

Eine andere mit der Passivität dieses Metalls zusammenhängende Thatsache, welche Erwähnung verdient, ist folgende: Berührt man dieses Metall in seinem passiven

Zustande innerhalb der Salpetersäure mit einem Platindrahte, so entwickelt sich an diesem während der ganzen Dauer des Contactes eine gasförmige Substanz. Was ist nun wohl dieses Gas? Da ich meine Versuche bis jetzt in einem so kleinen Maassstabe angestellt habe, dafs bei denselben die Aufsammlung des fraglichen Gases unmöglich war, so bin ich aufser Stande, die Frage auf empirischem Wege zu beantworten. Aber auch die Theorie läfst nicht auf die Natur dieser Luftart schliessen, denn derselben gemäfs sollte sich unter den angegebenen Umständen gar kein Gas entwickeln. Allerdings haben wir in den sich berührenden Metallen (wovon das eine, wie oben gezeigt, trotz seiner anscheinenden Passivität chemisch thätig ist) und der Säure, in welche dieselben eintauchen, eine geschlossene Kette und einen Strom, der, wie das Galvanometer nachweist, eine solche Richtung hat, dafs derselbe aus dem Wismuth durch die Säure in das Platin geht, dafs somit, um die in Deutschland noch gebrauchte Sprache zu reden, letzteres Metall negativ, das Wismuth positiv ist. In der Flüssigkeit, durch welche der Strom geht, befindet sich aber nur ein einziger Elektrolyt, das Wasser, und dieses wird also allein auf elektrischem Wege zersetzt. Der an dem negativen Platin ausgeschiedene Wasserstoff wird aber nicht frei, wenn er, umgeben von Salpetersäure, so concentrirt wie die angewendete, sondern es verbindet sich dieses Element mit einem Antheile von Sauerstoff der Säure, dieselbe in salpetriche Säure zurückführend. Wasserstoff ist demnach das in Rede stehende Gas nicht, und ein anderer Körper kann, wenn wir von dem jetzigen Standpunkte unserer elektro-chemischen Theorien aus ein Urtheil fällen wollen, an dem Platin nicht auftreten. Sicher ist aber, dafs die fragliche Luftart ihre Entstehung dem unter den angeführten Umständen eintretenden Strome verdankt.

Schon weiter oben habe ich im Vorbeigehen be-

merkt, daß die das Wismuth bisweilen umgebende Substanz augenblicklich verschwinde, wenn das Metall innerhalb der Salpetersäure von Platin innig berührt werde, daß aber passives Eisen, unter den gleichen Umständen anstatt des Platins gebraucht, nicht nur nicht die Wirkung des Letztern ausübe, sondern selbst in chemische Thätigkeit gerathe. Anders aber verhält sich das passive Eisen, wenn es, vor seiner Berührung mit dem (passiven) Wismuth, in Verbindung mit Platin gesetzt wird, und die beiden verbundenen Metalle zu gleicher Zeit in die Salpetersäure eintauchen, worin sich das Wismuth befindet. Unter diesen Umständen wirkt das Eisen gerade so wie Platin, gewissermaßen, als ob es nur eine Fortsetzung des letztern Metalles wäre; es entfernt also z. B. den oft genannten schwärzlichen Ueberzug augenblicklich von dem Wismuth, veranlaßt ebenfalls das oben besprochene Wiedererscheinen dieser Substanz, und wird selbst nicht chemisch thätig. Es würde mich zu weit führen, wenn ich auseinandersetzen wollte, weshalb das Verhalten des Eisens unter den eben beschriebenen Umständen sonderbar ist; für jetzt begnüge ich mich, zu bemerken, daß man aus mehreren Gründen sich eines entgegengesetzten Resultates versehen sollte. Ich werde indeß wohl bei einem andern Anlaß wieder auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Die in diesem Aufsatze besprochenen Erscheinungen dürften vielleicht manchen Chemikern zu kleinlich und unbedeutend erscheinen, als daß sie dieselben einer ernsthaften Aufmerksamkeit für würdig hielten. Ich theile eine solche Ansicht nicht, und bin der Meinung, daß eine genaue Erforschung derselben die Wissenschaft nur fördern kann, und zwar gerade denjenigen ihrer Theile, welcher die größte theoretische Wichtigkeit hat, der aber, trotz der schönen Entdeckungen Davy's, Berzelius's, Faraday's u. a. m., bis auf diese Stunde noch zu den dunkelsten der Chemie gehört; ich meine den Theil dieser

Wissenschaft, welcher sich auf den Zusammenhang des elektrischen Agens mit den chemischen Erscheinungen bezieht. Jede Thatsache, die auf diesen Zusammenhang ein neues Licht wirft, muß als ein großer wissenschaftlicher Gewinn betrachtet, und nach meinem Ermessen viel höher angeschlagen werden, als z. B. die Entdeckung eines neuen Pflanzenstoffes, oder die Bewerkstellung einer bisher unbekannten Verbindung von Elementarstoffen mit einander.

Basel, den 15. Nov. 1837:

II. *Einige Bemerkungen über die Erfahrungen Hartley's in Betreff des Eisens; von L. F. Schönbein.*

Dem kurzen Berichte gemäß, welchen die Genfer Bibliothek über die diesjährigen Verhandlungen der Gesellschaft der britischen Naturforscher zu Liverpool in ihrer letzten Nummer giebt, hat Hr. Hartley die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß das Eisen durch voltaische Combination mit Messing gegen die chemische Einwirkung des Seewassers geschützt wird. Eine solche Thatsache würde, wie dies auch Faraday in Liverpool schon bemerkte, im Widerspruche mit unsern heutigen elektrochemischen Gesetzen stehen, in sofern diesen zufolge die chemische Action des Seewassers auf das Eisen unter den angegebenen Umständen, anstatt aufgehoben, noch befördert werden sollte; denn bekanntlich ist das Eisen in Beziehung auf das Messing positiv.

Ob nun gleich die von Hartley mitgetheilte Beobachtung ganz in die Klasse derjenigen zu gehören scheint, welche ich seit einiger Zeit an dem Eisen gemacht habe, und dieselbe nur als eine einzelne Bestätigung des von mir im vorigen Jahre aufgestellten allgemeinen Erfahrungs-

satzes zu betrachten seyn möchte, daß das Eisen wie ein edles Metall zu dem Sauerstoffe sich verhält, wenn man dasselbe zur positiven Elektrode einer voltaischen Säule macht, so kann ich doch nicht umhin, zu bemerken, daß das von Hartley erhaltene Resultat mit den Erfahrungen im Widerspruche steht, welche ich in No. 7. S. 493. bis 494. der Annalen von 1836 bekannt gemacht habe. Es ist nämlich von mir dort gezeigt worden: 1) daß das Eisen als positiver Pol nur in solchen wässrigen Lösungen passiv gegen den an ihm elektrisch ausgeschiedenen Sauerstoff sich verhalte, welche keine andern als Sauerstoffverbindungen enthalten, z. B. Sauerstoffsäuren, Oxyde und Sauerstoffsalze; 2) daß der Zustand der chemischen Indifferenz im Eisen nur in Beziehung auf den Sauerstoff hervorgerufen werden kann, und 3) daß das Eisen auf die normale Weise, d. h. so, wie es die bekannten elektro-chemischen Gesetze erfordern, sich verhält, wenn dasselbe als positiver Pol in wässrige Lösungen von Wasserstoffsäuren, Halogen- und Schwefelsalzen oder löslichen Schwefelmetallen taucht. Da nun die im Meerwasser befindlichen Substanzen größtentheils nicht sauerstoffhaltige Elektrolyten, d. h. Halogensalze, sind, so kann in demselben, den eben angeführten Erfahrungen zufolge, das positive Eisen auch nicht chemisch indifferent sich verhalten, sondern muß mit dem Sauerstoff sowohl, als mit dem Chlor u. s. w., welche sich durch die Wirkung des Stromes an ihm ausscheiden, sich verbinden.

Ein kleiner Vorrath von Meerwasser aus Genua machte es mir möglich, einige Versuche über das Verhalten des Eisens zu dieser Flüssigkeit anzustellen, und die aus denselben sich ergebenden Resultate haben die Richtigkeit der aus meinen früheren Erfahrungen gezogenen Folgerungen vollkommen genügend dargethan. Ich führte nämlich einen Eisendraht, welcher an einem seiner Enden mit dem positiven Pole einer kleinen Bechersäule in Verbindung stand, in das besagte Meerwasser

ein, dadurch den voltaischen Kreis schließend. Es entwickelte sich nun unter diesen Umständen nicht nur keine Spur von Sauerstoff, oder irgend einem andern Gase an dem positiven Eisenpoldrahte, sondern es zeigte sich auch letzterer, nachdem er nur kurze Zeit dem Einflusse des Meeres unterworfen, merklich angegriffen und mit einer Menge grünlicher Flocken umgeben, welche an der Luft ockergelb wurden. Aehnliche Resultate wurden erhalten, wenn man bei dem letzten Versuche, anstatt des Meerwassers, eine wäßrige Lösung von Kochsalz anwendete. Alle diese Thatsachen zusammengenommen lassen daher Hartley's Beobachtung auf eine doppelte Weise anomal erscheinen, einmal so in Bezug auf die bekannten elektro-chemischen Gesetze, und dann hinsichtlich meiner oben erwähnten Erfahrungen.

Aber auch noch in einer andern Hinsicht ist die von Hrn. Hartley beobachtete Erscheinung räthselhaft. Da nämlich durch den bloßen Contact zwischen dem Eisen und Messing diese Metalle in keinen elektrischen Gegensatz treten, und ein voltaischer Strom erst in Folge einer chemischen Action entsteht, so wird mit Recht gefragt, wie dann das Eisen in der fraglichen Kette das positive Element seyn könne, wenn auf dasselbe das Meerwasser keine chemische Wirkung ausüben, wenn, nach Hartley, es sich nicht oxydiren, nicht mit Chlor sich verbinden soll. Unmöglich kann man in dem vorliegenden Falle die chemische Indifferenz des Eisens einem Strome zuschreiben, da erstere die Möglichkeit des letztern ausschließt. Wenn es aber nun mit der Hartley'schen Beobachtung dennoch seine Richtigkeit haben sollte (woran ich jedoch zweifeln möchte), was folgte aus einer solchen Thatsache?

Meiner Ansicht nach wohl zunächst kaum etwas Anderes, als daß das Messing nicht dadurch das Eisen gegen die chemische Wirkung des Meerwassers schützt, daß es in Beziehung auf das letztere Metall einen Strom von

bestimmter Richtung vermittelt, daß es das Eisen positiv macht, sondern auf eine von elektrischen Verhältnissen ganz unabhängige, für uns aber freilich völlig unbekannte Weise; vielleicht auf eine ähnliche Art, nach welcher die Affinität des Wismuths zum Sauerstoff der Salpetersäure durch das Platin vermindert wird. Die Entdeckung der wahren Ursache der eben besprochenen Affinitätsmodificationen des Eisens durch die Vermittlung des Messings, der Verwandtschaftsveränderungen des Wismuths durch das Platin, und endlich die Entdeckung der Ursache der Passivitätserscheinungen, von welchen in meinen früheren Abhandlungen die Rede gewesen ist, scheint mir nicht nur für unsere chemische Theorien, sondern auch ganz insbesondere für die Praxis von sehr großer Wichtigkeit zu seyn, aus Gründen, die zu nahe liegen, als daß ich nöthig hätte, dieselben näher anzugeben. Nach meinem Dafürhalten wird der nächste Schritt zur Lösung dieses Problems darin bestehen müssen, daß man auf experimentelle Weise sich vergewissert, ob solche Affinitätsmodificationen von voltaischen Strömen gänzlich unabhängig sind, oder ob jene ohne diese nie eintreten. Sollte nun Ersteres wirklich der Fall seyn, so würden wir wohl nicht länger umhin können, anzunehmen, daß es chemische Beziehungen und Wechselwirkungen zwischen verschiedenartigen Materien gebe, die ihren Grund weder in dem elektrischen Agens, noch in demjenigen Dinge haben, das man gewöhnlich chemische Verwandtschaft nennt. Unmöglich ist es nicht, daß uns eine weitere und tiefere Erforschung der in Frage stehenden bizarren Erscheinungen zu der Entdeckung einer neuen, uns noch ganz unbekannten Kraft führen wird, einer Kraft, die, wenn sie näher erkannt, hoffentlich über den chemischen Proceß ein weit größeres Licht verbreitet, als dies bis jetzt die elektro-chemischen Theorien gethan haben.

Ich kann diese Arbeit nicht schließen, ohne noch
ei-

einige Worte über das oxydirbare Zink zu sagen, das in gegenwärtigem Augenblicke das Interesse der französischen Chemiker mit allem Rechte so sehr in Anspruch nimmt, und über welches Dumas, in einer der letzten Sitzungen der Akademie, unter andern Bemerkungen auch die gemacht hat, daß es von verdünnter Schwefelsäure, welche doch so lebhaft auf das gewöhnliche Zink wirkt, nicht angegriffen werde. So viel mir bis jetzt von dessen chemischer Beschaffenheit bekannt geworden ist, enthält das nicht oxydirbare Zink in geringer Quantität einige Metalle, welche in Bezug auf das reine Zink negativ, oder, um eigentlicher zu reden, welche weniger leicht oxydirbar als dieses Metall sind. Man sieht leicht ein, daß auch dieser Fall in die Kategorie derer gehört, von denen vorhin die Rede gewesen ist, und daß sich alles dasjenige über ihr sagen läßt, was ich über die andern Fälle geäußert habe; namentlich aber findet auf ihr die Bemerkung ihre Anwendung, daß die Nicht-oxydirbarkeit des Zinks nicht von einem continuirlichen Strome bedingt seyn kann, da ein solcher, ohne eine eben so thätige Oxydation dieses Metalles, nicht möglich wäre.

Es ist vielleicht hier der schickliche Ort, das Resultat einiger Versuche mitzutheilen, welche ich im Laufe dieses Sommers in dem Laboratorium des Herrn Prof. Degen in Stuttgart angestellt habe. Durch Zusammenschmelzen von 99 Theilen gewöhnlichen Drahteisens mit einem Theile Platin wurde ein Metallgemisch erhalten, das gegen gewöhnliche Salpetersäure sich vollkommen indifferent verhielt, und dies selbst bei einer ziemlich hohen Temperatur. Ohne Zweifel hätte eine viel kleinere Quantität von Platin hingereicht, um das chemische Verhalten des Eisens auf eine gleiche Weise zu modificiren. Wünschenswerth wäre es, wenn Versuche mit Metallgemischen jeder möglichen Art angestellt würden, und dabei der Einfluß genau ausgemittelt, welchen die

Anwesenheit eines metallischen Elementes in der Legirung auf das chemische Verhalten des andern Bestandtheiles ausübt. Es könnte nicht fehlen, daß dergleichen Untersuchungen zu interessanten Ergebnissen führen würden, namentlich auch zu solchen, welche eine technische Wichtigkeit haben dürften. Daß Forschungen einer solchen Art nicht überflüssig sind, haben uns, glaube ich, mehrere der in neuester Zeit erhaltenen Resultate zur Genüge gezeigt; Resultate, welche in der That von der Art sind, daß die jetzt geltenden elektrochemischen Theorien uns gerade die ganz entgegengesetzten hätten erwarten lassen.

Schließlich will ich noch bemerken, daß einige von mir neulich mit kleinen Mengen von Nickel und Kobalt angestellten Versuche gezeigt haben, daß diese magnetischen Metalle, in Beziehung auf die Salpetersäure, anders als das Eisen sich verhalten; woraus zu folgen scheint, daß die Fähigkeit des letztern, sich in den passiven Zustand versetzen zu lassen, ganz unabhängig ist von seiner magnetischen Beschaffenheit.

Basel, den 28sten November 1837.

III. Ueber die Polarisation der Wärme; von Herrn Melloni ¹).

Zweiter Theil.

Wie wir im ersten Theile dieser Abhandlung gesehen haben, erfahren die Wärmestrahlen, welche von einem, das Licht vollständig polarisirenden Turmalinpaare durch-

1) Mitgetheilt vom Herrn Verfasser. — Der erste Theil dieser wichtigen Untersuchung findet sich bereits im Band. XXXIX Seite 1 dieser Annalen. P.

gelassen werden, alle Grade von Polarisation. Gewisse Arten von Wärme dringen in fast gleicher Menge durch die beiden Platten, die Axen dieser mögen parallel oder rechtwinklich gegen einander gestellt seyn. Andere dagegen gehen bei diesen beiden Stellungen der Axen in verschiedenen Verhältnissen hindurch, und noch andere durchdringen das System nur für den Fall des Parallelismus der Axen.

Durch Untersuchung der Art, wie mittelst Turmaline die Polarisation des Lichtes sichtbar wird, haben wir gezeigt, daß es, ungeachtet der großen Verschiedenartigkeit der Erscheinungen bei den verschiedenen Wärmearten, nicht nöthig sey, eine verschiedene Polarisationsfähigkeit bei denselben anzunehmen, daß vielmehr alle eine gleiche und vollständige Polarisation im Innern der Turmaline erleiden, und sie dennoch beim Austritt mehr oder weniger polarisirt erscheinen können. Dazu reicht die Annahme hin, daß die Turmaline alle Arten strahlender Wärme doppelt brechen, und einige derselben das eine der beiden, aus dieser Doppelbrechung entspringenden, Bündel bei seinem Durchgange mehr oder weniger absorbiren. Wenn die beiden gebrochenen Bündel gleiche Intensität haben, rechtwinklich polarisirt sind und einander fast decken, so können sie begreiflicherweise keine Spur von Polarisation zeigen, falls sie einen gleichen Grad von Absorption erleiden. Sobald aber das eine Bündel bei seinem Durchgange einen größeren Antheil seiner Intensität verloren hat, so muß das andere bei seinem Austritte nothwendig Anzeichen von Polarisation geben, und die Erscheinungen werden denen ganz ähnlich, welche das Licht darbietet, sobald eins der beiden gebrochenen Bündel im Innern der Platten vollständig absorbirt worden ist.

Nach dieser Ansicht wird die mehr oder weniger starke Absorptionswirkung der Turmaline auf eins der beiden doppelt gebrochenen Wärmebündel eintreten in

die Klasse von Thatsachen, welche wir beim Studium des einfachen Durchgangs der Wärme durch starre und flüssige Körper beobachtet haben, und es werden alle Wärmestrahlen, wie die Lichtstrahlen aller Farben, durch die, die Reflexion und Refraction erzeugenden Kräfte vollständig polarisirt. Dieser letzte Schluss geht wirklich aus den von uns beigebrachten Thatsachen mit größter Evidenz hervor.

Bekanntlich wird ein Strahl gewöhnlichen Lichtes, der eine Reihe paralleler Platten von Glas, oder einer andern durchsichtigen Substanz, unter einer gewissen Neigung durchdringt, senkrecht gegen die Refractionsebene polarisirt, so dafs, wenn man dem austretenden Strahl eine zweite Reihe von Platten unter derselben Neigung darbietet, das Licht durchgeht oder gröfstentheils aufgefangen wird, je nachdem man die zweite Refractionsebene parallel oder senkrecht gegen die erste gestellt hat.

Um zu sehen, ob ähnliche Erscheinungen bei der strahlenden Wärme vorkommen, brauchte man nur diese beiden schief gehaltenen Glassäulen mit folgeweis parallel und rechtwinklich gestellten Refractionsebenen der Probe mit dem Thermomultiplicator zu unterwerfen. Wenn aber die Platten in hinlänglicher Anzahl da sind, so wird die ausfahrende Wärmemenge sehr schwach und mit den empfindlichsten Instrumenten kaum wahrnehmbar, vor allem bei Wärmequellen von niederer Temperatur, deren Strahlen beim Durchgange durch die ersten Glasplatten eine fast vollständige Absorption erleiden. Zwar könnte man hier mit einem grofsen Erfolge Steinsalz statt des Glases nehmen, allein dabei tritt die Schwierigkeit ein, sich mehre Platten dieser Substanz von hinlänglicher Gröfse und Reinheit zu verschaffen. Um diese Uebelstände gröfstentheils zu vermeiden, hat Herr Forbes den Gedanken gehabt, die Wärme durch sehr dünne Glimmerblättchen zu polarisiren, da diese, wie andere feste und

flüssige Körper bei grosser Düntheit, beträchtliche Mengen von strahlender Wärme aus jeglicher Quelle durchlassen ¹⁾).

Einige der von Herrn Forbes mittelst Glimmersäulen erhaltenen Resultate haben wir schon angezeigt. Die mit zwei Säulen, von zehn Blättchen eine jede, erhaltene Wärme-Polarisation war bei weitem nicht vollständig, denn sie blieb immer unter der Hälfte, während sie ihm beim Licht ungefähr 0,9 zu seyn schien. Was aber besonders die Aufmerksamkeit der Physiker erregen mußte, war der grosse Unterschied, den er in der Menge der polarisirten Wärme, je nach deren Abkunft, beobachtete. Denn unter gleichen Umständen gaben ihm dieselben Glimmersäulen 0,29 Polarisation bei der Wärme einer Argand'schen Lampe, 0,24 bei der einer Locatelli'schen Lampe, 0,36 bei der einer Alkoholf Flamme, 0,40 bei der von glühendem Platin, 0,22 bei der von einem bis 390 oder 400° C. erhitzten Kupfer, 0,17 bei der eines durch Quecksilber auf 280° erhitzten Eisens, und 0,06 bei der eines Gefäßes mit siedendem Wasser.

Diese bei einem und demselben Turmalinpaare mit der Natur der Wärmestrahlen so veränderlichen Werthe

1) Diese Thatsache ergibt sich aus einer grossen Zahl von Versuchen, die ich mit Glas, Bergkrystall, Gyps, Glimmer, Wasser, Alkohol u. s. w. angestellt habe. Sie ist innig verknüpft mit der Erscheinung, daß eine gegebene Platte im Allgemeinen desto weniger von einer strahlenden Wärme durchläßt, als diese aus einer Quelle von niedrigerer Temperatur abstammt. Sie steht auch in sehr naher Beziehung damit, daß ein und derselbe Körper von den aus verschiedenen Substanzen ausfahrenden Wärmestrahlen eine sehr veränderliche Menge durchläßt. Sucht man nach dem Analogon beim Licht, so findet man, wie ich anderswo gezeigt (Ann. Bd. XXXV S. 406), daß alle durchsichtigen Substanzen, mit Ausnahme des Steinsalzes, sich gegen die strahlende Wärme genau so verhalten, wie die farbigen Mittel gegen das Licht; denn die Färbung, welche die Durchsichtigkeit der Körper in verschiedenen Lichtarten schwächt, verliert sich gänzlich, wenn man die Körper auf sehr dünne Blättchen reducirt, da diese für alle Arten von Farbenstrahlen in gleichem Grade durchdringlich sind.

der Polarisationsmengen könnten im ersten Augenblicke glauben lassen, daß die verschiedenen Arten von Wärme wirklich mehr oder weniger polarisierbar seyen. Untersucht man aber achtsam die Art, wie Herr Forbes seine Resultate erhielt, so überzeugt man sich leicht, daß die eben beigebrachten Zahlen keinesweges die Mengen der polarisirten Wärme ausdrücken. Um nämlich diese Wärmemengen zu messen und mit einander zu vergleichen, nahm Herr Forbes seine Zuflucht zu der Methode, welche ich anwandte, als es sich darum handelte, die Beständigkeit oder Veränderlichkeit des Durchgangs von Wärme aus verschiedener Quelle durch verschiedene diathermane Substanzen außer Zweifel zu setzen; d. h. er veränderte den Abstand zwischen der Quelle und dem Thermoskop, um die Menge der auf das Instrument strahlenden Wärme fast constant zu machen.

Nun ist leicht einzusehen, daß ein mehr oder weniger starkes Nähern der Wärmequelle keinen nachtheiligen Einfluß auf die Messungen des Wärmedurchgangs haben kann, weil der vor der Oeffnung des intermediären Schirmes aufgestellte diathermane Körper nur sehr kleine Dimensionen besitzt, und die Wärmequellen sich immer in bedeutenden Entfernungen befinden, folglich die excentrischsten Strahlen immer nur um wenige Grade von der Senkrechtheit abweichen. Dadurch bleiben die Wärmemengen, welche der, der Strahlung ausgesetzte Körper reflektirt oder absorbirt, fast ungeändert, wovon man sich leicht durch einen direkten Versuch überzeugen kann, wenn man eine und dieselbe Wärmequelle successiv in verschiedenen Entfernungen von einer gegebenen Lamelle aufstellt, und jedesmal den Wärmedurchgang beobachtet; sobald alles gut vorgerichtet ist, findet man diesen Durchgang unverändert. Nicht so verhält es sich aber bei den Polarisationsversuchen mittelst Säulen; denn das Verhältniß der polarisirten Wärme ändert sich in den meisten Fällen mit der geringsten Veränderung im Einfallswinkel

der Wärmestrahlen, und die Veränderung in der Neigung dieser Strahlen gegen die Säulen mußte sich in den von uns betrachteten Versuchen nothwendig auf mehrere Grade belaufen, wegen großer Nähe der Wärmequelle an dem Thermoskop, wegen Größe der polarisirenden Flächen, und wegen Abwesenheit irgend eines intermediären Diaphragma's.

Uebrigens hat Herr Forbes versäumt, seinen Thermomultiplicator dem Einflusse der, von den Glimmerblättchen absorbirten Wärme zu entziehen ¹⁾; und so sind die beobachteten Effekte die Summe der Wirkungen, welche die beiden, bei den Erscheinungen des Durchgangs der Wärmestrahlen durch diathermane Substanzen immer zugleich vorhandenen, Wärmeportionen, nämlich die unmittelbar fortgepflanzte und die geleitete,

1) Eine einzige Beobachtungsreihe reicht hin, zu zeigen, in wie kleinem Abstände Herr Forbes seine Wärmequellen aufstellte, und wie merklich die Erwärmung der Säulen auf die Resultate einwirkte.

Wärmequelle: Kupfer, erhitzt durch eine Weingeistflamme auf 400°C ., Abstand vom thermoskopischen Körper: fünf und einen halben Zoll.

Refractionsebene der Säulen:		Ablenkung des Galvanometers:
bei einer auf 0°	bei der andern auf 0°	$6\frac{1}{2}$
"	90	$5\frac{1}{4}$
"	180	7
"	270	6
"	0	$7\frac{1}{4}$

(*Transact. of the R. S. of Edinb. Vol. XIII p. 1 und p. 150.*)

Die beiden Säulen befanden sich, unter gleicher Neigung, im Innern zweier graduirten, sich in einander drehender Röhren. Die erste war befestigt auf der cylindrischen Hülle des Thermomultiplicators, die zweite dagegen frei und drehbar, so daß der Nullpunkt der Turmaline in die in der Tafel angegebenen Stellungen gedreht werden konnte. Wenn die, einer jeden dieser Stellungen entsprechenden, Ablenkungen des Galvanometers bloß den Effekt der auf unmittelbarem Wege durch die Säule gehenden Strahlung vorgestellt hätten, so würden die Werthe der ersten, dritten und fünften Beobachtung offenbar einander gleich gewesen seyn, eben so wie es mit der zweiten und vierten der Fall gewesen wäre. Allein statt dieser beiden Gleichheiten hat man *wachsende* Größen, welche mit höchster Evidenz die allmälige Erwärmung der Säulen beweisen.

auf das thermoskopische Instrument ausüben. Die letztere Portion, obwohl den absoluten Werth des Polarisationsindex ändernd, würde jedoch die Gleichheit in dem Verhältnisse der polarisirten Wärme aus jeder Art von Quelle ungestört gelassen haben, wenn sie in diesen verschiedenen Fällen hätte mit gleicher Intensität wirken können; denn da alle Strahlen in gleichem Grade polarisierbar sind, so ist klar, dass die Constanz der Wirkung des Erwärmens nicht die Constanz des von der Polarisation herrührenden Effekts gestört haben würde. Allein da die Diathermansie des Glimmers analog ist der des Glases, so ändert sich die von ihm absorbierte Wärmemenge und folglich seine Erwärmung mit der Temperatur der Quelle; durch diese Aenderung der störenden Ursache wird der constante Effekt der Hauptursache getrübt.

In einer neuen Reihe von Versuchen, die im letzten Bande der *Transactions* der Königlichen Gesellschaft zu Edinburg erschienen ist, hat Herr Forbes den Einfluss eines ungleichen Einfalls der Wärmestrahlen auf die Säulen zum Theil vermieden, indem er die Wärmequellen in einer constanten Entfernung aufstellt, in einer ungefähr drei Mal größeren, als bei seinen früheren Untersuchungen. Nun kommen seine Resultate auch der Gleichheit näher. Denn der Polarisationsindex eines und desselben, etwa unter 34° gegen die Axe der Strahlung geneigten Säulensystems, war für die Argand'sche Lampe 0,72 bis 0,74, für glühendes Platin 0,72, für 400° heißes Kupfer 0,63, für den mit Quecksilber von 280° C. gefüllten Eisentiegel 0,48, für das Gefäß mit siedendem Wasser 0,44¹).

Allein es blieb die Störung Seitens der Erwärmung der Säulen, und das bloße Daseyn dieser Fehlerquelle, welche Herr Forbes bei der Einrichtung seines Apparates bestehen ließ, erklärt vollkommen die beobachteten

1) *Trans. of the R. Soc. of Edinb. Vol. XIII pl. II Researches on Heat 2. Ser. p. 14.*

Unterschiede, ohne zu der Annahme zu nöthigen, daß die verschiedenen Wärmearten unter gleichen Umständen verschiedene Grade von Polarisation erleiden. Man kann sogar beweisen, daß der Einfluß der, von den Glimmerblättchen angenommenen, Wärme in dem von Herrn Forbes Versuchen angezeigten Sinne wirken muß, d. h. daß die Wirkung des Erwärmens der Säule den scheinbaren Polarisationsindex desto mehr verringern muß, als die Quelle der Wärmestrahlung eine geringere Temperatur besitzt, und zwar aus folgendem Grunde.

Die erwärmten Säulen schicken ihre eigene Wärme auf das Thermoskop, und wenn diese sekundäre Wärmestrahlung beträchtlich ist, stört sie immer, wie eben bemerkt, den Effekt der polarisirten Wärme. Strebt nun aber die bewirkte Störung den wahren Index der Wärmepolarisation zu vergrößern oder weniger merkbar zu machen? Um dies zu erfahren, nahm ich Papier, das auf beiden Seiten wohl geschwärzt war, und das bekanntlich ganz atherman ist, aber viel Wärme absorbiert und auch ausstrahlt.

Statt der der Quelle näheren Säule nahm ich ein Rechteck von diesem Papier, und concentrirte mittelst einer Steinsalzlinse eine starke Menge Wärme darauf; die *virtuelle* Refractionsebene des geschwärzten Papiers war der Refractionsebene der hinteren Säule parallel. Die vom Papier absorbierte und alsdann auf die Säule gestrahlte Wärme erhitze deren Glimmerblättchen, und diese sandten nun die erlangte Wärme auf den nicht weit davon befindlichen Thermomultiplikator. In dem Maasse, als die Glimmerblättchen sich erhitzten, entfernte sich die Galvanometernadel mehr vom Nullpunkt; allein da die Wärmequelle eine constante Temperatur besaß, so wurde, nach fünf bis sechs Minuten, die von der Säule erlangte Wärmemenge gleich der durch Strahlung und Berührung mit der Luft verlorenen, und dann erlangte die Nadel eine feste Ablenkung, welche, unter

den Umständen meiner Versuche, 25 bis 26° betrug ¹⁾. Hierauf brachte ich die Refractionsebene der Glimmerblättchen in senkrechte Stellung gegen die virtuelle Refractionsebene des schwarzen Papiers, ohne dabei die gemeinschaftliche Neigung der Blättchen gegen die Axe zu ändern. Es zeigte sich kein Unterschied in der festen Ablenkung der Galvanometernadel, welche, nach einigen Minuten, noch bei 25 oder 26° stehen blieb. Die aus

1) Bekanntlich verbrennen *Spinnfäden* nicht, wenn man sie im Brennpunkte der stärksten Linsen den concentrirten Sonnenstrahlen aussetzt. Aus dieser vereinzelt Thatsache haben einige Physiker den Schluss gezogen, daß die von dünnen Körpern, unter der Wirkung einer constanten Wärmestrahlung, erlangte Erwärmung sich umgekehrt wie die Dicke dieser Körper verhalte, und Null oder unmerklich werde, wenn letztere äußerst dünn seyen. (Ann. Bd. XXVII S. 467. P.) Diese Behauptung kann indess in seiner ganzen Allgemeinheit nicht richtig seyn, und in mehreren Fällen ist sie sogar ganz falsch, denn bei dem oben angeführten Versuche wurde die vom schwarzen Papier auf den Thermomultiplier ausgeübte Wärmewirkung nicht vermindert, sondern beständig vergrößert, in dem Maasse, als ich dünneres Papier anwandte. Ich habe mich dabei im Voraus wohl versichert, daß diese Vergrößerung nicht von einem unmittelbaren Durchgange herrührte, vielmehr hatte dieser bei allen, dem Versuch unterworfenen Papierstücken keinen wahrnehmbaren Werth. In solchen Fällen ist demnach der Vorgang durchaus der oben angeführten Meinung zuwider, d. h. das Papier und überhaupt die den Strahlen einer constanten Wärmequelle ausgesetzten athermanen Substanzen erhitzen sich desto stärker, je dünner sie sind; wenigstens strahlen sie, wenn sie einmal auf den Zustand eines Wärmegleichgewichts gekommen sind, desto mehr Wärme durch ihre Hinterfläche aus, als sie von geringerer Dicke sind. Findet aber dasselbe bei den diathermanen Substanzen statt?

Wenn gleich unsere Unmöglichkeit, die Temperaturerhöhung dünner Blättchen zu messen, nicht erlaubt, diese Frage durch einen direkten Versuch zu entscheiden, so geben uns doch die bekannten Eigenschaften des unmittelbaren Durchgangs eine genügende Antwort. Glas, Wasser, Alaun und die die Wärme stark abhaltenden diaphanen Substanzen lassen von der strahlenden Wärme jeglicher Abkunft bedeutende Mengen durch, und da ihr Transmissionsvermögen zunimmt, so wie ihre Dicke abnimmt, so ist klar, daß bei ihnen die zurückgehaltene Wärmemenge ein umgekehrtes Verhältniß befolgt, d. h. daß die Erhitzung eines Blättchens sich direkt wie die Dicke desselben verhält.

der Erwärmung der Säulen entspringende Wirkung bei den Polarisationsversuchen ist also gleich bei den beiden Stellungen, der parallelen und winkelrechten, welche man ihrer Refractionsebene geben kann¹⁾).

Da nun der Polarisationsindex eines Säulenpaares unter gegebener Neigung nichts anderes ist, als der Unterschied der beiden bei paralleler und rechtwinkliger Stellung der Refractionsebenen unmittelbar durchgelassenen Wärmemengen, bezogen auf die grössere von ihnen, so begreift man sogleich, daß die Wirkung der Erhitzung der Glimmersäulen diesen Index *verkleinern* muß, da sie eine gleiche GröÙe zu den beiden Gliedern des Verhältnisses hinzufügt. Allein der Glimmer erhitzt sich desto stärker, als die Temperatur der Quelle geringer ist, weil er, wie das Glas, in eben dem Maafse weniger Wärme durchläßt. Wenn also die eigene Strahlung der Glimmersäulen einen wahrnehmbaren Einfluß ausübt, so

Allein dies letztere Gesetz erfordert, daß die strahlende Quelle unveränderlich sey. Es kann in dem Fall, daß man die Blättchen Strahlen verschiedenen Ursprungs aussetzt, nicht immer statthaben; denn diese Strahlen gehen in ungleichen Verhältnissen durch ein und dasselbe Blättchen, und erhitzen es folglich stärker, als ihre Durchgangsfähigkeit geringer ist. Gewisse Arten von Wärme, die ein dünnes Blättchen reichlich durchdringen, können dessen Temperatur nur wenig erhöhen, während andere, wegen ihres geringen Durchgangs, dasselbe bedeutend erhitzen. Wenn man zwei Blättchen von gleicher Substanz, aber verschiedener Dicke, gleichen Wärmequellen verschiedener Abkunft aussetzt, so könnte sich das dickere weniger erhitzen, als das dünnere, wenn man auf jenes durchgänglichere Wärmestrahlen fallen ließe.

Nach allen Analogien ist die Substanz der Spinnfäden sehr durchgänglich für die strahlende Wärme, und überdies geht im Allgemeinen die Sonnenwärme leichter als jede andere Wärme durch diathermane Körper. Diese beiden Ursachen zusammen scheinen mir hinreichend, die Unverbrennlichkeit der Spinnfäden in den im Brennpunkte von Linsen concentrirten Sonnenstrahlen zu erklären.

1) Herr Forbes ist zu demselben Schluß gelangt, indem er die vordere Säule durch die geneigte Wand eines, mit heißem Wasser gefüllten, Metallgefäßes ersetzt. (*Lond. and Edinb. Mag. March. 1836. p. 248. — S. Ann. Bd. XXXVII S. 501.*)

wird der Polarisationsindex scheinbar eine *größere Verringerung* erleiden, falls die Wärmequelle von niedriger Temperatur ist, als wenn sie höhere Temperatur besitzt.

Durch dieses Princip der sekundären Strahlung erklärt man einen andern Versuch des Herrn Forbes, welcher nach ihm die *ungleich polarisirbare Natur* (*the unequally polarisable nature*) der Wärmestrahlen beweisen soll.

Die strahlende Wärme des durch eine Weingeistlampe bis 400° erhitzten Kupfers hatte ihm, nach dem zuvor Gesagten, durch Wirkung eines gewissen Systems von Glimmersäulen 0,63 Polarisation gegeben. Als er zwischen derselben Wärmequelle und demselben Säulenpaar eine Glasplatte aufstellte, wuchs der Antheil der polarisirten Wärme um zehn Hundertel, d. h. als die Wärme, vor ihrer Polarisation in den Säulen, durch die Glasplatte ging, verschwanden, bei rechtwinkliger Stellung der Refractionsebenen, von 100 Strahlen 73, statt 63. Die Wärme des glühenden Platins gab ihm, ohne Dazwischensetzung des Glases, 0,72 Polarisation. Daraus schließt Herr Forbes, „dafs die Wärme einer dunklen Quelle, nach ihrem Durchgang durch Glas, eben so polarisierbar werde, wie die des glühenden Platins“ ¹⁾. Allein es ist leicht zu erschen, dafs sie, selbst die zwischen die Quelle und die Glimmersäule eingeschaltete Glasplatte, den grössten Theil der Strahlen absorbirte, die zuvor, bei dem Versuch mit direkter Wärme, diese Säulen erhitzen, so dafs, da die störende Ursache beträchtlich *geschwächt* war, der scheinbare Polarisationseffekt *verstärkt* wurde, so weit, dafs er gleich wurde dem der Strahlen des glühenden Platins, die den Glimmer, bei ihrem Durchgang durch denselben, nur sehr wenig erwärmten, weil sie von dieser Substanz mit grofser Leichtigkeit durchgelassen wurden.

Der Versuch beweist, dafs die strahlende Wärme

1) *Researches on heat*, 2. Ser. by J. D. Forbes, p. 14.

des glühenden Platins und die der Flamme die dünnen Glimmerblättchen in fast gleichem Verhältnisse durchdringen¹⁾). Da diese Gleichheit in der durchgelassenen Wärme eine Gleichheit in der absorbirten Wärme nach sich zieht, so mußten die Säulen nothwendig eine gleiche Störung auf die unmittelbar durchgelassenen Strahlen der einen und der andern Quelle ausüben. Darum hat Herr Forbes in den beiden Fällen einen gleichen Antheil Wärme polarisirt gefunden.

Die aus der eigenen Erhitzung der Säulen entspringende Wirkung, eine mit der Natur der Quelle oder Dazwischensetzung der Glastafel veränderliche Wirkung, reicht demnach für sich allein hin, alle von Herrn Forbes am Polarisationsindex der Wärme beobachteten Veränderungen zu erklären, und, wie wir schon bemerkten, kann auch die mehr oder weniger bedeutende Schiefe, unter welcher die Strahlen auf die polarisirenden Blättchen fa'llen, analoge Veränderungen bewirken.

Um genaue und vergleichbare Resultate zu haben, muß man demnach diese beiden Fehlerquellen vermeiden, und dieses ist mir auch durch die sogleich anzuführenden Mittel geglückt. Sehen wir indess zuvörderst, wie man die zu Polarisations-Versuchen bestimmten Glimmersäulen zubereiten muß.

Es giebt hierzu verschiedene Methoden; die folgende schien mir den Vorzug zu verdienen. Man bestimmt zunächst auf einem natürlichen Glimmerblättchen von 1 oder 2 Millimetern Dicke die Richtungen der *neutralen Axen* oder *Schnitte* für die Lichtpolarisation durch irgend eines der bekannten optischen Verfahren. Dann schneide man im Sinne dieser beiden auf einander senkrechten Richtungen ein Rechteck von 8 bis 10 Centimetern Länge aus. Hierauf nehme man ein Rechteck von sehr dünner Pappe, etwas größer als das Glimmer-Rechteck, schneide den ganzen innern Theil desselben

1) *Annal. de chimie et de phys.* T. LV p. 346. (Ann. Bd. 35. S. 391.)

parallel den Seiten heraus, so daß man einen Rahmen bildet, dessen Oeffnung nach allen Richtungen hin 6 bis 8 Millimeter kleiner sey als das Glimmerstück. Alsdann trenne man, mittelst einer Lanzette, von diesem Glimmer-Rechteck ein möglichst dünnes Blättchen ab, und befestige es mit etwas Gummi auf dem Papprahmen mit der Sorgfalt, daß seine Seiten denen der Oeffnung genau parallel werden. Nachdem man auf die Theile der längeren Seiten, welche auf den Rändern des Papprahmens liegen, zwei schmale Streifen gummirten Papiers gelegt hat, löse man ein zweites Glimmerblättchen ab, lege dieses genau auf das erste, bedecke seine Ränder ebenfalls mit, mit Gummi überzogenes, Papier, und verfare so weiter mit allen Blättchen, die man nach und nach vom Glimmerstück abtrennt. Wenn die Säule fertig ist, lege man auf sie einen zweiten Rahmen von dünner Pappe, gleich dem ersten, bringe Gummi zwischen die hervorragende Theile der Papprahme, und klebe sie durch Papierstreifen auf den äußern Rändern zusammen, so daß die Glimmerblättchen sich nicht verschieben können, und ihre Seiten recht parallel oder rechtwinklich bleiben gegen die Seiten des Rahmens und die neutralen Schnitte, von denen einer immer in der Berechnungsebene der Strahlung bleiben muß. Die letztere Bedingung ist, wie bekannt, nothwendig, um die polarisirende Wirkung solcher Säulen unabhängig zu machen von ihrem krystallinischen Zustand, und also ähnlich der von Säulen aus Glas oder einer andern amorphen Substanz. Auf diese Weise habe ich mir vier Paare Glimmersäulen von 3, 5, 10 und 20 Blättchen verfertigt.

Hierauf suchte ich sie auf die für Polarisationsversuche erforderliche Weise anzuordnen. Der Apparat, der mir dazu am zweckmäßigsten schien, ist ganz der von Biot in seinem *Traité de physique* (T. IV pag. 255) beschriebene, abgerechnet einige geringe Veränderungen, welche ihn noch einfacher und specieller zu

Versuchen über Polarisation durch Berechnung anwendbar machen.

Er besteht aus einem horizontalen Rohr, umfaßt an jedem Ende von einer Trommel ohne Boden, die sich mit Reibung auf demselben drehen läßt. Jede Trommel ist am anliegenden Rande in 360° getheilt, und trägt an zwei gegenüberstehenden Punkten ihres freien Randes zwei der Axe parallele Arme, die in einem gewissen Abstände durchbohrt sind, um die Spitzen eines rechteckigen, zur Aufnahme einer der Glimmersäulen bestimmten Rahmens einzufügen. Die Spitzen, welche auf der durch den Mittelpunkt des Rahmens gehenden Querlinie entgegengesetzte Stellung haben, erlauben, die Säulen mehr oder weniger gegen die Axe des Rohrs zu neigen. Durch eine Druckschraube kann man sie in einer bestimmten Lage erhalten, und durch einen getheilten Kreis, der an einem der Arme jeder Trommel befestigt ist, wird der Winkel gemessen.

Wenn demnach die Säulen auf diesem Apparate befestigt sind, so können sie durch ihre beweglichen Träger in jegliche Neigung gegen die Axe des Rohrs, und durch Drehen der Trommeln in jede mögliche Lage um diese Axe gebracht werden, d. h. man kann die Säulen in alle erdenkbare Winkellagen gegen das Wärmebündel versetzen; denn wir werden sogleich sehen, daß die Wärmestrahlen immer in Richtung der Axe in das Rohr eintreten.

Die Kreistheilungen beider Trommeln entsprechen einander mittelst einer Linie, die auf dem oberen Theile des Rohrs parallel der Axe gezogen, und nach Art eines Index bis zu den graduirten Rändern fortgesetzt ist. Da die äußern Träger symmetrisch auf die beiden Seiten des Rohrs aufgesetzt sind, so erkennt man sogleich durch die von den beiden Enden dieser Linie angegebenen Grade die Richtungen der Refractionsebenen beider Säulen gegen einander. Wenn also die Trommeln beide

0° oder 360° angeben, so sind diese Ebenen parallel, und sie bleiben es, wenn man beide Trommeln um eine gleiche Anzahl von Graden in derselben Richtung verschiebt. Wenn man aber eine Trommel auf 0° stehen läßt, und die andere nach und nach alle Grade des Kreisumfanges angeben läßt, so neigt die Refractionsebene der zweiten Säule immer mehr gegen die erste, wird bei 90° senkrecht gegen sie, kommt der früheren Neigung wieder nahe, und erreicht sie endlich bei 180°. Dieselben allmählichen Aenderungen der Neigung finden auch jenseits statt, d. h. die Refractionsebenen weichen allmählig aus einander, nehmen bei 270° abermals eine senkrechte Stellung an, um sich auf's Neue zu nähern und die ursprüngliche Lage von 0° oder 360° wieder anzunehmen.

Um sämmtlichen Strahlen einen gleichen Einfall auf die Säulen zu geben, stellte ich die Wärmequelle in den Brennpunkt einer Steinsalzzlinse, die hinreichend entfernt vom Rohre und in der Verlängerung der Axe desselben stand. So erhält man ein horizontales Bündel concentrirter Wärme, welches die Glimmersäulen parallel mit der Axe durchdringt und jenseits derselben fortgeht, mit Beibehaltung seiner cylindrischen Form und eines bedeutenden Theils seiner ursprünglichen Intensität. Diefes erlaubt nun das thermoskopische Instrument, durch welches die Eigenschaften der Wärmestrahlung bei verschiedenen Lagen der Säulen untersucht werden soll, so weit zu entfernen, daß die Wirkung der eignen Erwärmung dieser Säulen ganz unmerklich wird.

Die Anwendung einer Steinsalzzlinse hat zwei grofse Vorzüge, 1) die Strahlen intensiv und fast parallel zu geben, 2) die Möglichkeit darzubieten, das Thermoskop vollständig dem Einflusse der von den Glimmerblättchen absorbirten Wärme zu entziehen.

Was die Erwärmung des die Säulen tragenden Apparates betrifft, so ist es leicht, derselben vorzubeugen, in-

indem man alle Theile desselben durch einen doppelten oder dreifachen Metallschirm beschützt, der eine Oeffnung hat, eben so groß oder kleiner als die kleinste Dimension der Glimmerblättchen.

Fixiren wir, alles wiederholend, die Ideen durch ein specielles Beispiel. Gesetzt, die Flamme einer Locatellischen Lampe sey die Wärmequelle; die von ihr ausgehenden Licht- und Wärmestrahlen werden in der gehörigen Brennweite von einer Steinsalzzlinse aufgefangen; fast parallel und horizontal treten sie aus, durchlaufen einen freien Raum von 40 bis 50 Centimeter, gelangen zum Metallschirm, treten in die centrale Oeffnung desselben, fallen nun auf die Glimmersäulen und durchdringen sie in mehr oder weniger beträchtlicher Menge. Angenommen zu größerer Klarheit, jede Säule bestehe aus fünf Blättchen, und es seyen die Ebenen aller Blättchen parallel unter sich, vertical und 45° gegen die Axe der Strahlung geneigt. Nach dem Austritt durchlaufe das Wärmebündel wiederum einen freien Raum von 20 bis 30 Centimeter, dringe in die Hülle des Multiplicators ein, und gelange endlich zur Vorderfläche der thermoskopischen Säule, welche den empfangenen Eindruck auf das Galvanometer überträgt. Der Zeiger dieses Instrumentes setzt sich in Bewegung und beschreibt einen gewissen Winkel, z. B. $35^{\circ},92$.

Bevor wir zu den Polarisationsversuchen übergehen, haben wir zu beweisen: 1) dass die von den Glimmerblättchen absorbirte Wärme keinen merklichen Einfluss auf das Thermoskop ausübt; 2) dass die beobachtete Wirkung unabhängig ist von der verticalen Richtung, in der sich, während ihres Parallelismus, die Ebenen beider Säulen befinden.

Leicht kann man sich überzeugen, dass die beiden Bedingungen wirklich erfüllt sind unter den genannten Bedingungen, wenn man zuvörderst den thermoskopischen Körper aus dem vom durchgelassenen Wärmebündel ein-

genommenen Raume schiebt, ohne seinen Abstand von den letzten Glimmerblättchen zu vergrößern, und ohne aufzuhören, die Oeffnung seiner Hülle gegen diese Blättchen gerichtet zu halten; wenn man dann das Thermoskop wieder in die Richtung des Wärmebündels bringt, und die beiden Glimmersäulen, mittelst der Trommeln, um die Axe des Rohrs dreht, ohne ihren Parallelismus zu ändern. In der That wird im ersten Falle die Galvanometernadel genau auf den Nullpunkt der Theilung zurückkehren¹⁾, im zweiten aber beständig $35^{\circ},92$ abgelenkt werden. Die Erwärmung der Glimmerblättchen und die für ihre parallelen Ebenen angenommene senkrechte Stellung üben also keinen Einfluss auf das Resultat aus, und die in irgend einem Fall vom Parallelismus beobachtete Ablenkung entspringt daher alleinig aus der Wärme, welche die 45° gegen die Axe der Strahlung geneigten Säulen frei durchgelassen haben, was für eine Lage sie sonst auch um die Axe gehabt haben.

Lassen wir nun eine der Trommeln auf 0° , und stellen die andere auf 90° oder 270° . Die gemeinschaftliche Neigung der Säulen gegen die Axe ändert sich dadurch nicht, allein ihre Refractionsebenen kommen aus der parallelen Lage in die rechtwinkliche, so dafs, wenn z. B. die eine horizontal ist, die andere nothwendig vertical wird. Jetzt geben die zehn Blättchen, obwohl noch die unveränderte Strahlung der Lampe durchlassend, nicht

1) Bei der vorausgesetzten Anordnung des Apparates sind die Glimmerblättchen senkrecht; es kann also die thermoskopische Säule, welche zuvörderst einen Winkel von 45° mit diesen Ebenen machte, bei ihrer Seitenbewegung rechtwinklich gegen sie zu liegen kommen. Alsdann würde das Thermoskop geradeaus die nämliche Wirkung von der Erwärmung der Blättchen empfangen, welche diese zuvor schief ausübten, und dennoch bleibt die Galvanometernadel auf 0° . Die eigene Strahlung der Glimmersäulen bringt also keinen wahrnehmbaren Effekt hervor.

Offenbar muß diese Beweisführung für jeden Fall, wo man die Wärmequelle oder deren Lage gegen die Säulen oder das Thermoskop verändert, wiederholt werden.

mehr $35^{\circ},92$ Ablenkung, sondern blofs eine von $28^{\circ},54$. Es findet also eine sehr deutliche Verringerung in der zum Thermoskop gelangenden Wärme statt; und *nach den beiden vorläufigen Versuchen, die wir eben auseinandergesetzt haben*, kann diese Verringerung nur der Polarisation zugeschrieben werden.

Die Bogen $35^{\circ},92$ und $28^{\circ},45$, beschrieben von der Galvanometernadel in Folge des ersten Impulses, entsprechen den Kräften $32^{\circ},01$ und $24,95$. Dividirt man den Unterschied dieser beiden Gröfsen durch $32,01$, und multiplicirt den Quotienten durch 100, so erhält man $22,06$, eine Zahl, welche offenbar die Menge der von unseren fünf Glimmerblättchen polarisirten Wärme vorstellt, ausgedrückt in Hunderteln der im Fall des Parallelismus beider Refractionsebenen durchgelassenen Menge.

Allein dieses Resultat wurde bei einem Einfallswinkel von 45° erhalten. Wie verändert sich aber die polarisirende Kraft der Lamellen, wenn man ihre Neigung gegen die Wärmestrahlen verringert? Wächst der polarisirte Wärmeantheil bedeutend mit der Zahl der Blättchen? Und bis zu welchem Grade kann die Polarisation steigen durch den Zusammenflufs beider Elemente?

Um diese Fragen zu beantworten, habe ich mehrere Reihen von Versuchen angestellt. Die Resultate derselben finden sich in acht Tafeln, die wir mit einander durchgehen wollen, nachdem wir zuvörderst die Umstände der Versuche näher auseinandergesetzt haben.

Ich combinirte successiv meine acht Säulen, einzeln, zwei und zwei und drei und drei, und bildete so acht Paare, bestehend aus 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 35 Blättchen. Jedes Paar wurde darauf in dem Apparate befestigt, und in den beiden Stellungen der Refractionsebenen, der parallelen und der rechtwinklichen, so wie unter verschiedenen Neigungen, den Wärmestrahlen der Lampe ausgesetzt.

Die Wärmemenge, welche bei gegebener Neigung

der Säulen zum Thermoskop gelangt, nimmt ab, wie die Zahl der Platten wächst. Um möglichst unter gleichen Umständen zu experimentiren; hielt ich für zweckmässig, die größte Ablenkung des Galvanometers in jeder der acht Reihen fast constant zu erhalten. Dazu bediente ich mich eines kleinen metallenen Hohlspiegels, dessen Krümmungsmittelpunkt ich mit der Mitte der Flamme zusammenfallen liefs, und dessen Concavität ich der Steinsalzlinse zuwandte. Bei dieser Anordnung wurden die Wärmestrahlen, welche von der Linse abwärts ausgesandt wurden, in sich selbst zurückgeworfen, und mit denen gemischt, welche die Flamme direct auf die Linse sandte, und so wurde die Intensität des der Axe parallelen Bündels verstärkt. Bei jeder Reihe schwärzte ich zuerst die ganze Spiegelfläche mittelst einer rufsenden Harzflamme, nahm darauf einen Theil des Kienrusses mit Leinwand ab, und stellte den Metallglanz auf einem immer größeren Stück der Oberfläche wieder her, bis die Intensität der Wärme, welche bei der Neigung der Säulen, bei der man das Maximum des Effekts erhielt, zum Thermoskop gelangte, beinahe den angenommenen Werth der größten galvanometrischen Ablenkung, d. h. 35° bis 37° , erreicht hatte. Fast ist überflüssig hinzuzufügen, dafs ich darauf in der ganzen Reihe der mit einem und demselben Säulenpaar angestellten Versuche Alles in demselben Zustande liefs, so dafs alle in Einer Tafel enthaltenen Gröfsen mit einander vergleichbar sind.

Die Ueberschriften jeder Spalte bezeichnen hinreichend den Gegenstand, auf welchen sich die darunterstehenden Zahlenreihen beziehen. Die erste giebt den Winkel zwischen dem Säulenpaar und dem Wärmebündel, von der Fläche an gemessen. Die zweite und vierte geben die Bogen, von 0° aus, welche der Galvanometerzeiger zunächst beschrieb, sobald bei Errichtung der Gemeinschaft mit der strahlenden Quelle die Wärme durch die beiden Säulen, bei paralleler und bei

rechtwinkliger Stellung ihrer Refractionsebenen, zum Thermoskop gelangte. Jede darin enthaltene Zahl ist durch eine Reihe von zehn Versuchen festgestellt. Die dritte und fünfte Spalte enthalten die Intensität der Kräfte, die den Bogen in der zweiten und vierten entsprechen. Die letzte Spalte endlich enthält die Menge der Wärme, welche von 100 im Fall des Parallelismus der Refractionsebenen durchgelassenen Strahlen polarisirt wird; eine Menge, die man, wie oben bemerkt, leicht erhält, wenn man den Unterschied der beiden Kräfte, die der parallelen und der senkrechten Stellung entsprechen, mit 100 multiplicirt und das Produkt durch die erste dieser Zahlen dividirt.

Diese polarisirte Wärme oder, mit andern Worten, diese bei Kreuzung der Refractionsebenen verschwindende Wärme, wird weder zerstört noch absorbirt, sondern bloß reflectirt, wie das Licht bei seiner Polarisation. Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur zwei von unsern aus 20 oder 30 Blättchen bestehenden Säulen zu nehmen, sie um 30° oder 40° gegen die Axe der Strahlung zu neigen, und zuvörderst die parallele und verticale Lage zu geben. Man nehme darauf den thermoskopischen Körper von seiner Stelle, bringe ihn seitwärts in gleiche Entfernung von der hinteren Säule, immer gegen sie gewandt, doch so, daß die Axe seiner cylindrischen Hülle mit dem vorderen Blättchen einen Winkel mache gleich dem, welcher, auf der andern Seite der Normale, das einfallende Wärmebündel macht. Die Wirkung der Reflexion, die offenbar in der Richtung, in welcher der thermoskopische Körper befindlich ist, vor sich gehen muß, ist alsdann außerordentlich schwach, und die Galvanometernadel weicht kaum um einige Grade von ihrer natürlichen Gleichgewichtslage ab; denn die von der ersten Säule durchgelassene Wärme gelangt zur zweiten und geht, wegen des Parallelismus der Refractionsebenen, durch dieselbe. Wenn man aber die andere

Säule so dreht, daß ihre Refractionsebene rechtwinklich gegen die der hinteren Säule zu stehen kommt, während man alles Uebrige in demselben Zustande läßt, so tritt sogleich eine starke Ablenkung des Galvanometers ein, zum Beweise, daß an der Oberfläche der zweiten Säule eine sehr reichliche Reflexion von Wärme stattfindet; allein gerade wenn die Refractionsebenen rechtwinklich gestellt sind, gelangt, bei den Polarisationsversuchen, ein großer Theil der Wärme nicht mehr zum Thermoskop.

Hier nun unsere acht Tafeln:

Neig. d. Säulen gegen d. Strahl.	Wärmedurchgang, wenn die Refractionsebenen parallel.		Wärmedurchgang, wenn die Refractionsebenen rechtwinklich.		Von 100 beim Pa- rallelismus der Re- fractionseb. durch- gelassenen Strahlen polarisirt.
	Impulsions- Bogen.	Kräfte.	Impulsions- Bogen.	Kräfte.	

Tafel I. Säulen von 3 Blättchen.

45°	35°,29	31,68	32°,01	29,12	8,08
43	34,99	31,52	30,77	27,78	11,87
41	34,24	21,12	29,55	26,18	15,87
39	33,58	30,55	28,13	24,49	19,84
37	32,84	29,81	26,22	22,70	23,85
35	31,78	28,88	24,23	20,86	27,77
33	30,71	27,70	21,98	18,87	31,87
31	29,44	26,04	19,40	16,73	35,76
29	27,41	23,81	16,53	14,35	39,73
27	24,57	31,18	13,63	11,90	43,81
25	21,24	18,25	10,94	9,54	47,73
23	17,31	15,01	8,27	7,22	51,89
21	13,31	11,63	5,88	5,15	55,72
19	9,22	8,02	3,71	3,24	59,60
17	5,02	4,39	1,83	1,60	63,55

Tafel II. Säulen von 5 Blättchen.

45°	35°,92	32,01	28°,54	24,95	22,06
43	35,69	31,89	27,01	23,45	26,46
41	35,42	31,75	25,16	21,73	31,56
39	35,21	31,64	23,47	20,15	36,31
37	34,33	31,17	21,39	18,38	41,03
35	33,30	30,26	19,75	16,46	45,61

Neig. d. Säulen gegen d. Strahl.	Wärmedurchgang, wenn die Refractionsebenen parallel.		Refractiensebenen rechtwinklich.		Von 100 beim Pa- rallelismus der Re- fractionseb. durch- gelassenen Strahlen polarisirt.
	Impulsions- Bogen.	Kräfte.	Impulsions- Bogen.	Kräfte.	

Tafel II. Säulen von 5 Blättchen.

33°	31°,64	28,74	16°,39	14,23	50,49
31	29,71	26,38	13,80	12,03	54,39
29	27,38	23,79	11,29	9,85	58,59
27	23,70	20,36	8,72	7,61	62,62
25	20,04	17,23	6,60	5,77	66,51
23	16,01	13,91	4,74	4,14	70,24
21	11,71	10,24	3,06	2,68	73,83
19	7,58	6,63	1,71	1,50	77,37
17	3,42	2,99	0,66	0,58	80,60

Tafel III. Säulen von 10 Blättchen.

45°	29°,82	26,53	17°,21	14,93	43,73
43	31,41	28,49	16,48	14,31	49,77
41	33,29	30,24	15,36	13,32	55,95
39	35,19	31,63	13,95	16,16	61,56
37	36,46	32,50	12,31	10,77	66,86
35	36,86	32,88	10,63	9,26	71,84
33	36,72	32,75	8,90	7,75	76,34
31	33,79	30,76	6,92	6,05	80,33
29	30,94	28,00	5,25	4,59	83,61
27	27,89	24,25	3,72	3,25	86,60
25	23,19	19,89	2,44	2,14	89,24
23	17,60	15,26	1,55	1,36	91,09

Tafel IV. Säulen von 15 Blättchen.

45°	24°,12	20,75	9°,30	8,09	61,01
43	27,08	23,51	8,95	7,79	66,87
41	29,59	26,23	8,16	7,13	72,82
39	31,66	28,76	7,23	6,32	78,03
37	33,79	30,77	6,15	5,38	82,51
35	35,58	31,83	4,99	4,36	86,30
33	35,44	31,76	3,90	3,40	89,29
31	32,13	29,22	2,90	2,54	91,31
29	29,04	25,52	2,14	1,87	92,67
27	24,41	21,03	1,55	1,36	93,53
25	18,23	15,78	1,07	0,94	94,04
23	12,05	10,54	0,68	0,60	94,31

Neig. d. Säulen gegend. Strahl.	Wärmedurchgang, wenn die Refractionsebenen parallel.		rechtwinklich.		Von 100 beim Pa- rallelismus der Re- fractionseb. durch- gelassenen Strahlen polarisirt.
	Impulsions- Bogen.	Kräfte.	Impulsions- Bogen.	Kräfte.	

Tafel V. Säulen von 20 Blättchen.

45°	21°,23	18,24	6°,56	5,74	68,53
43	24,60	21,23	6,51	5,69	73,20
41	28,08	24,44	6,22	5,44	77,74
39	30,66	27,63	5,68	4,97	82,01
37	33,55	30,52	5,00	4,37	85,01
35	36,21	32,25	4,24	3,70	88,53
33	36,18	32,22	3,41	2,98	90,75
31	34,60	29,50	2,52	2,21	92,51
29	27,63	24,01	1,68	1,47	93,88
27	21,52	18,49	1,13	0,99	94,64
25	14,41	12,53	0,73	0,64	94,89
23	8,31	7,26	0,41	0,36	95,04

Tafel VI. Säulen von 25 Blättchen.

45°	18°,57	16,05	4°,17	3,64	77,32
43	22,78	19,53	4,19	3,66	81,26
41	26,51	22,97	4,00	3,49	84,81
39	29,71	26,39	3,71	3,24	87,72
37	32,45	29,48	3,28	2,84	90,33
35	35,42	31,75	2,61	2,39	92,47
33	35,56	31,82	2,20	1,93	93,93
31	31,75	28,85	1,73	1,52	94,73
29	27,20	23,62	1,33	1,17	95,05
27	20,51	17,63	0,99	0,87	95,06
25	13,13	11,48	0,65	0,57	95,03
23	6,90	6,03	0,34	0,30	95,02

Tafel VII. Säulen von 30 Blättchen.

45°	16°,92	14,68	2°,73	2,39	83,72
43	21,50	18,47	2,74	2,40	87,01
41	25,84	22,18	2,52	2,21	90,04
39	29,36	25,93	2,30	2,01	92,25
37	32,38	29,43	2,12	1,86	93,68
35	35,96	32,03	1,90	1,67	94,79
33	36,53	32,56	1,83	1,60	95,09
31	31,90	29,01	1,62	1,42	95,11

Neig. d. Säulen gegen d. Strahl.	Wärmedurchgang, wenn die Refractionsebenen parallel.		wenn die Refractionsebenen rechtwinklich.		Von 100 beim Pa- rallelismus der Re- fractionseb. durch- gelassenen Strahlen polarisirt.
	Impulsions- Bogen.	Kräfte.	Impulsions- Bogen.	Kräfte.	

Tafel VII. Säulen von 30 Blättchen.

29°	27°,11	23,24	1°,30	1,14	95,16
27	19,89	17,13	0,94	0,83	95,15
25	12,33	10,79	0,59	0,52	95,18
25	5,81	5,68	0,28	0,25	95,08

Tafel VIII. Säulen von 35 Blättchen.

45°	14°,69	12,75	1°,71	1,50	88,24
43	19,35	16,69	1,72	1,51	90,95
41	23,86	20,51	1,63	1,43	93,03
39	27,99	24,34	1,56	1,37	94,35
37	30,83	27,85	1,60	1,40	94,97
35	33,88	30,86	1,74	1,52	95,07
33	34,93	31,49	1,76	1,54	95,11
31	30,89	27,93	1,57	1,38	95,06
29	25,67	22,19	1,24	1,09	95,09
27	18,23	15,78	0,88	0,77	95,12
25	10,92	9,52	0,53	0,47	95,06
23	4,34	3,79	0,22	0,19	94,99

Aus den in diesen Tafeln enthaltenen Zahlenwerthen ergeben sich nachstehende Folgerungen:

1. Der Antheil der von den Säulen polarisirten Wärme ist desto gröfser, als der Winkel, unter welchem die Strahlen deren Oberflächen treffen, kleiner ist.

2. Mit Säulen von einer hinlänglichen Anzahl Blättchen erreicht die Wärmepolarisation bei einem gewissen Neigungswinkel ein Maximum, und auf diesem bleibt sie bei allen kleineren Neigungen, welche die Strahlen successiv mit den Blättchen machen können.

3. Die (immer von der Fläche ab gezählte) Neigung, bei welcher der unveränderliche Werth eintritt, nimmt zu mit der Anzahl der Blättchen in den Säulen.

Was den Werth dieser Polarisationsgränze betrifft,

so ist er fast constant bei allen Reihen, und entfernt sich nicht viel von der vollständigen Polarisation oder $\frac{100}{100}$. Ohne Zweifel würde er sie ganz erreichen, wenn die optischen Axen aller Blättchen beider Säulen sich genau in der Richtung befänden, die erforderlich ist, um die Wirkung der Krystallisation unwahrnehmbar zu machen, und wenn alle in das Säulenpaar eingeführten Wärmestrahlen genau parallel wären, was streng zu erreichen außerordentlich schwierig, wo nicht gar unmöglich ist. Als ich mein Auge, während der Kreuzung der Refractionsebenen, an die Stelle des Thermoskops brachte, nahm ich durch das Säulenpaar immer mehr oder weniger deutliche Spuren von Färbung gewahr. Diese Farben zeigen genugsam, dafs selbst das Licht durch meine Glimmersäulen nicht vollständig polarisirt wurde, und ich zweifle kaum, dafs, wenn man bei den Neigungen, bei denen die Säulen ihren Maximum-Effect gaben, die Grade der Lichtpolarisation mit Genauigkeit gemessen, man einen sehr nahe an 0,95 kommenden Werth gefunden hätte, wie es bei dem Maximum der Wärmepolarisation der Fall war.

Schon Herr Biot hat bemerkt, dafs die durch Refraction polarisirte Menge Licht unbegrenzt mit dem Einfallswinkel wächst, so dafs das Maximum bei der größten Schiefe stattfindet, unter welcher die Lichtstrahlen noch in die Substanz der brechenden Blättchen eindringen können.

Ueberdies hat Herr Brewster gefunden, dafs Kerzenlicht in einer Entfernung von 10 bis 12 Fufs vollständig polarisirt wird durch 8 Platten von Kronglas bei $10^{\circ}49'$ Neigung, durch 27 solcher Platten bei $32^{\circ}50'$, und durch 47 Platten bei $48^{\circ}19'$, so dafs, von der senkrechten Incidenz ausgegangen, der *Gränzwinkel*, bei dem die vollständige Polarisation anfängt, sich desto mehr der Normale nähert, als die Zahl der polarisirenden Lamellen größer ist.

Die Gesetze für die Polarisation durch Refraction sind demnach beim Licht und bei der Wärme ganz gleich.

Eine sehr einfache Betrachtung der Zahlen in der zweiten oder dritten Spalte der sechs letzten Tafeln wird uns zeigen, daß die Wärmestrahlen auch durch Reflexion polarisirt werden, daß dabei eine gewisse Incidenz ein Maximum der Polarisation giebt, und daß die beiden Polarisationsebenen, welche der strahlenden Wärme durch die Wirkung der Refractions- und Reflexionskräfte ertheilt werden, rechtwinklich gegen einander sind.

Betrachtet man einen Gegenstand durch eine Platte von Glas, oder einer andern durchsichtigen Substanz, unter einer immer mehr und mehr gegen die Ebene der Platte geneigten Richtung, so sieht man ihn allmähig an Intensität abnehmen, in dem Maasse als man die Schiefe vermehrt. Diefs ist leicht begreiflich, weil die Strahlen, welche schief auf die Platte fallen, eine größere Glasdicke durchdringen und folglich eine stärkere Absorption erleiden als die Strahlen, die eine der Normale näher liegende Richtung befolgen. Allein selbst wenn die Platte vollkommen klar wäre, unter jeder Incidenz alles eindringende Licht durchliefse, würde man doch mit zunehmender Neigung eine Abnahme der Intensität wahrnehmen, weil die Lichtstrahlen eine theilweise Reflexion an den beiden Oberflächen der Platte erleiden, eine Reflexion, die anfangs schwach und bei Winkeln von 30 bis 40° von der Normale beinahe constant ist, die aber bei größeren Neigungen rasch zunimmt, so daß der unter einer gegen die Oberfläche der Platte sehr schiefen Richtung durchgehende Strahl bloß vermöge der Reflexion einen sehr starken Antheil seiner Intensität verliert.

Dieselben Erscheinungen zeigen sich auch bei zwei oder mehren hinter einander liegenden Platten. Allein wenn ihre Zahl auf 30 oder darüber steigt, ist der Vorgang ein ganz anderer.

In der That hält man eine Säule von 40 oder 50

Blättchen anfangs senkrecht gegen die einfallenden Strahlen, und neigt sie dann nach und nach gegen dieselben, so sieht man das durchgelassene Licht, welches bei senkrechtem Einfall nur schwach war, nicht abnehmen mit Anwuchs der Schiefe, sondern im Gegentheil bis zu einer gewissen Neigung immer lebhafter werden, darauf aber stufenweise die erlangte Intensität verlieren und zuletzt erlöschen, wenn die Strahlen, wegen einer übergroßen Schiefe, nicht mehr in die Glassubstanz eindringen können. Nun ist der Winkel, bei dem der durchgelassene Strahl das Maximum seiner Intensität erlangt, genau der, bei welchem das Licht vollständig durch Reflexion polarisirt wird. Die so auffallende Abweichung von den gewöhnlichen Transmissionsgesetzen ist also Folge einer Polarisation. In der That, nehmen wir zuvörderst an, die Säule neige $35^{\circ}25'$, d. h. unter dem Winkel, bei welchem das Licht durch Reflexion von Glas vollständig polarisirt wird. Die bei dieser Neigung gebrochenen Strahlen werden bis zu einer gewissen Tiefe der Säule stark polarisirt seyn; denn wir haben gesehen, daß das Licht, gleichwie die Wärme, unter jedem Winkel vollständig durch Refraction polarisirt wird, sobald die Zahl der durchdrungenen Blättchen hinreichend groß ist. Uebrigens wissen wir, daß die Polarisationsebene des gebrochenen Lichts rechtwinklich steht auf der Polarisations- oder Reflexionsebene des reflectirten Lichts. Andererseits werden die rechth. gegen die Reflexionsebene polarisirten Strahlen bei $35^{\circ}25'$ nicht von Glasplatten reflectirt, sondern dringen ohne Intensitätsverlust in das Glas. Mithin wird das im Innern der Säulen gebrochene Licht, da es, nach dem Durchgange durch eine gewisse Zahl von Platten, in einer auf der Refractionsebene senkrechten Ebene vollständig polarisirt ist, und die folgenden Platten auch unter dem Winkel $35^{\circ}25'$ trifft, denselben negativen Effect erleiden, d. h., sie alle durchdringen, ohne durch Reflexion irgend einen Verlust zu erfahren. Allein dieser

totale Durchgang kann nicht mehr bei jeder andern Neigung stattfinden, weil die Strahlen, welche bis zu einer gewissen Tiefe in die Säule eingedrungen und durch Refraction polarisirt worden sind, nur eine unvollständige Polarisation durch die reflectirenden Oberflächen der folgenden Platten erfahren; sie nehmen daher einen Theil ihrer gewöhnlichen Lebhaftigkeit wieder an, einen desto größern, als man sich in diesem oder jenem Sinne mehr von $35^{\circ}25'$ entfernt. Die Verluste des Lichtbündels folgen also derselben Progression, so daß das durchgelassene Licht seine größte Intensität nothwendig beim Winkel der vollständigen Polarisation haben muß.

Die bekannte Thatsache, daß Licht durch Reflexion und durch Refraction polarisirt wird, und die eben so bekannte Thatsache, daß die Ebenen dieser beiden Polarisationen rechtwinklich auf einander stehen, führen also nothwendig zu der Folgerung, daß das von einer Säule aus vielen durchsichtigen Blättchen durchgelassene Licht das Maximum seiner Intensität beim Winkel der vollständigen Polarisation, durch Reflexion, erreichen muß.

Umgekehrt, wenn man von der Beobachtung dieses Maximums in dem bei verschiedenen Neigungen der Säule durchgelassenen Lichte ausgeht, so wird man daraus herleiten müssen: das Daseyn zweier Polarisationen, den Winkel, bei dem die Polarisation durch Reflexion vollständig ist, und die Rechtwinklichkeit der beiden Polarisationsebenen.

Dies ist nun genau der Fall beim Durchgange der strahlenden Wärme durch Glimmersäulen; denn untersucht man die in den beiden ersten Spalten der sechs letzten Tafeln enthaltenen Zahlen, so sieht man, daß der Durchgang durch die Reihe der parallelen Blättchen bis zu einem Winkel zwischen 33° und 35° zunimmt mit der Neigung, und jenseits dieser Gränze wieder abnimmt.

(Schluß im nächsten Heft.)

IV. Temperatur im Bohrloche zu Grenelle bei Paris.

(Vergl. Ann. Bd. 38. S. 416 und Bd. 39. S. 588.)

Ende Aprils 1837 hatte dies Bohrloch die Tiefe von 400 Meter oder 1231 par. Fufs erreicht, und es wurden von Herrn Arago, gemeinschaftlich mit Herrn Dulong, dem Herr Magnus eins seiner Geothermometer (Ann. Bd. XXII. S. 136) übersandt hatte, mit diesem Instrument, mit zwei Bunten'schen Thermometrographen (die mit einem von Haarfedern gehaltenen Stablläufer versehen und in eine kupferne Röhre luftdicht eingeschlossen sind) und einem Walferdin'schen Thermometer (auf gleichem Princip wie das Magnus'sche Instrument beruhend, aber in eine Glasröhre hermetisch eingeschlossen) die Temperatur beobachtet. Die Instrumente wurden am 29. April Abends hinabgelassen und am 1. Mai Morgens wieder heraufgezogen. Die Resultate waren:

Bunten's Thermometrograph No. 1.		+ 23°,5 C.
"	" 2.	+ 23°,4 "
Magnus's Geothermometer	" zwischen	+ 23°,5 "
	und	+ 23°,7 "
Walferdin's Thermometer	"	+ 23°,5 "

Ausgehend von $10^{\circ},6$ der mittleren Bodentemperatur von Paris, hat man hiernach $23,5 - 10,6 = 12^{\circ},9$ C. für 400 Meter oder 1° C. für 31 Meter.

Nimmt man dagegen zum Ausgangspunkt $11^{\circ},7$, die Temperatur des Kellers der Sternwarte in 28 Meter Tiefe, so hat man $23^{\circ},5 - 11,7 = 11^{\circ},8$ für 372 Meter, also 1° C. für 31,5 Meter.

Einige Tage darauf, als nach Herrn Walferdin's Angabe der Schlamm etwas dünner war, hat derselbe, ebenfalls in 400 Metern Tiefe, folgende Temperaturen beobachtet:

mit seinem Instrument 23,77 und 23,74 Mittel $23^{\circ},75$ C, mit zwei Thermometrograph. 23,7 u. 23,8 " $23^{\circ},75$ C.

Die Bodentemperatur zum Grunde legend, hat man hiernach $23,75 - 10,6 = 13^{\circ},15$ C. für 400 Meter oder 1° C. für 30,42 Meter. — Mit der Kellertemperatur dagegen $23,75 - 11,7 = 12^{\circ},05$ C. für 372 Meter oder 1° C. für $30^{\circ},87$. (*Compt. rend.* 1837. I. 783 und 977.)

V. Ueber die Erwärmung im Schließungsbogen der elektrischen Batterie; von Peter Riefs.

Im vierzigsten Bande dieser Annalen, Seite 335 bis 348, habe ich die Versuche mitgetheilt, aus welchen für die Temperaturerhöhung eines Drahtes, der sich im Schließungsbogen einer elektrischen Batterie befindet, folgender Ausdruck gefunden wird:

$$T = \frac{\beta}{r^4} \frac{q^2}{s}.$$

Die Temperaturerhöhung (T) des Drahtes ist direct proportional dem Quadrate der angehäuften Elektrizitätsmenge (q); umgekehrt proportional dem Biquadrate seines Halbmessers (r), multiplicirt in die Gröfse der Oberfläche (s), der angewandten Batterie.

Diefs gilt in aller Strenge für den Fall, dafs die Einschaltung der verschieden dicken Drähte die Zeit der elektrischen Entladung, durch welche die Erwärmung verursacht wird, nicht merklich ändere; eine Bedingung, die dadurch erfüllt wurde, dafs wir den Schließungsbogen aus vielen lose verbundenen Stücken zusammensetzten, die zu prüfenden Drähte kurz und von nicht zu geringer Dicke wählten. Ich werde zu gleichem Zwecke ein einfaches Mittel im Verlaufe dieser Abhandlung angeben, die zunächst dazu bestimmt ist, den Einflufs verschiedener noch nicht betrachteter Veränderlichen auf die Erwärmung des Schließungsbogens darzulegen. Diese Veränderlichen sind: 1) die Länge des untersuchten Drahtes, 2) die Länge des ganzen Schließungsbogens, 3) die Dicke desselben, 4) die Unterbrechungen in demselben. Der Einflufs, den der Stoff des untersuchten Drahtes, der Stoff des ganzen Schließungsbogens, die Temperatur einzelner Stellen desselben auf die betrachtete Erscheinung ausüben, bleibt einer spätern Untersuchung vorbehalten.

Bei Vergleichung der im Folgenden dargelegten Resultate mit den durch die Magnetnadel an der galvanischen Kette gewonnenen, kann die Uebereinstimmung nicht übersehen werden, die zwischen einigen von ihnen stattfindet. Ich habe auf diese Uebereinstimmung nicht aufmerksam gemacht, ja sogar absichtlich in der Darstellung Bezeichnungen vermieden, die an den Galvanismus erinnern könnten. Nicht an theoretischen Betrachtungen und Analogieen scheint mir die Elektrizitätslehre Mangel zu haben, wohl aber an sicher begründeten Versuchen. Nur wenn von diesen ein hinreichender Fond vorhanden sein wird, zu dem ich einen nützlichen Beitrag gegeben zu haben wünsche, dürfte es an der Zeit seyn, die Gränze zwischen der Elektrizitätslehre und der fleissiger bearbeiteten Lehre vom Galvanismus zu verrücken. Die Formeln und übrigen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind, wie die der früheren, als reine Folgerungen aus Versuchen zu betrachten. Wenn bei ihnen die theoretische Ansicht häufiger zur Sprache kommt, nach welcher ich mir die Wärmeerregung durch Elektrizität denke, so habe ich damit zuvörderst eine bequeme Ausdrucksweise gewinnen und den Faden bezeichnen wollen, der mich bei Anstellung der Versuche leitete. Ob diese Ansicht wirklich die richtige sey, bleibt daher für jetzt völlig gleichgültig.

Ehe wir an unsere Aufgabe gehen, ist noch Einiges über das Luftthermometer zu sagen, an dem ich überdies eine Aenderung anbrachte, um den darin ausgespannten Platindraht bequemer und sicherer als früher mit dem Schließungsbogen zu verbinden. Sichere und gute Verbindung der einzelnen Theile dieses Bogens ist ein Haupterforderniß für das Gelingen der hier zu besprechenden Versuche, die nur deshalb fein zu nennen wären, weil man mit der größten Aufmerksamkeit zu sehen hat, daß diese Bedingung erfüllt sey. Ueberall, wo Elektrizität übergeht oder übergehen könnte, müssen die

die leitenden Oberflächen stets in demselben Zustande bleiben. Ich habe Fälle gehabt, wo die Oxydschicht, die sich nach einer größern Anzahl von Versuchen an den Kugeln der Maafsflasche und des Entladungsapparats vorfindet, und die ich fortzunehmen vergafs, ganze Beobachtungsreihen auf das Bunteste verwirrte.

Das Luftthermometer.

Ich erinnere daran, dafs unser Luftthermometer im Wesentlichen aus einer geneigten Glasröhre von 200" Länge besteht, an deren einem Ende ein Gefäß, an deren anderem eine Glaskugel angesetzt ist. Die Kugel ist an drei Stellen geöffnet und mit aufgekitteten durchbohrten Fassungen versehen, von welchen zwei diametral gegenüber liegen. Diese beiden Oeffnungen und Fassungen liefs ich nun volle 2" weit machen, so dafs ein 2" dicker 7",8 langer Messing-Cylinder durch dieselben leicht hindurchging. Jeder dieser Cylinder hatte an dem einen aufserhalb der Kugel befindlichen Ende eine männliche Schraube mit vorragender Schraubenmutter; an dem andern Ende war derselbe conisch ausgeschliffen, und die Höhlung setzte in eine weibliche Schraube fort. Ein kleiner Kegel, der an seiner Basis aufgeschnitten war, und an seiner Spitze in eine männliche Schraube verlief, wurde in jene Höhlung eingeschraubt, und presste dabei einen in seine Spalte gelegten Drath unverrückbar fest¹⁾. Diese Kegelklemme ist mir vom Mechanikus Kleiner angegeben worden. Die Thermometerkugel wird nun folgendermaafsen mit ihrem Drahte versehen: Man legt die beiden Einsatzcylinder frei neben einander, und befestigt in den Kegelklemmen derselben den gewählten Platindraht, den man, wenn er für die Kugel zu lang sein sollte, spiralförmig aufwindet. Von dem einen Einsatzzstück wird sodann die äufsere Schraubenmutter abgenommen, und statt derselben ein Stab von der Länge des Kugeldurchmessers aufgeschraubt, den man leicht mit

1) Die Zeichnung dieser Vorrichtung s. Dove, *Repert. d. Phys.* Bd. II.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXXIII.

den Klemmen und dem Drahte durch die Kugel zieht. Man nimmt alsdann den Stab ab und spannt mit der wieder aufgesetzten Schraube den Draht fest.

Die Hülßen, welche über die Ansätze der Thermometerkugel geschraubt sind, haben an ihren Enden conische Oeffnungen, in welche die Verbindungsdrähte gesteckt werden. In die Oeffnung des einen Ansatzes paßte das Ende eines $6\frac{3}{4}$ " langen und $1''{,}7$ dicken Kupferdrahtes, an welchem der ableitende Kupferstreifen ($30''$ lang, $11''$ breit, $\frac{1}{8}'''$ dick) befestigt war, der gegen den von der äußern Batteriebelegung zur Maafsf Flasche gehenden Kupferdraht stark federte. Dieser letzte Draht war $17''$ lang und $1''{,}7$ dick; sein Ende wurde in die verticale Oeffnung eines mit dem Boden des Batteriekastens verbundenen Metallstückes gesteckt, und daselbst durch eine seitliche, in die Oeffnung ragende Schraube festgedrückt. Wir wollen dies Befestigungsmittel (englisch *gallow-screw*), das im Schließungsbogen öfters gebraucht wird, Druckschraube nennen. Die hier beschriebene Verbindung des Thermometers mit der äußern Belegung der Batterie wurde bei allen Versuchen gebraucht; von der innern Belegung aus blieb nur der von der ersten Flasche hinabgehende Draht und der mit ihm verbundene Entladungsapparat (s. vorige Abhandl.) unverändert. Zwischen der äußern Kugel dieses Apparats und dem freien Ansätze des Thermometers wurden verschiedene Verbindungsstücke angebracht, die an passender Stelle beschrieben werden.

Wir werden im Folgenden aus den Anzeigen des Thermometers häufig die wirklichen Temperaturerhöhungen des in demselben befindlichen Drahtes zu berechnen haben, ich stelle deshalb die vollständige Formel her, die zu diesem Zwecke in der vorigen Abhandlung entwickelt wurde.

$$T = \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) \left(\frac{\cos \varphi}{nb} + \frac{1}{v} \right) \left(\frac{Vc\gamma}{\pi g Clr^2 (1 + at)} + 1 \right) \Theta.$$

Bei den frühern, im Winter angestellten Versuchen war die Temperatur des Zimmers (t) nahe immer dieselbe, wir konnten deshalb die Luftmasse in der Thermometerkugel constant annehmen; hier ist diese Masse, da viele Versuche im Herbst angestellt wurden, zuvörderst veränderlich gesetzt worden. Die Bedeutung der Buchstaben ist folgende: T Temperatur-Erhöhung des Drahtes in Cent. Graden; θ Anzeige des Thermometers in paris. Linien.

Des Drahtes in der Kugel: Länge l , Halbmesser r , spec. Gewicht g , Wärmecapacität C .

Der Luf. in der Kugel: Volumen V , spec. Gewicht bei 0° und $336''$ Druck γ , Wärmecapacität bei un geändertem Volumen c , Ausdehnungsfactor für 1° Cent. α .

Neigung der Thermometerröhre gegen die Verticale φ , Normalbarometerstand b , spec. Gewicht des Quecksilbers gegen das der Flüssigkeit in der Röhre n , Inhalt der Kugel in Einheiten der Skale v .

Bei dem in dieser Abhandlung gebrauchten Instrumente, dessen Kugel ungefähr $3\frac{1}{2}''$ Diam. hatte, war:
 $V=40766$ Kub. Linien, $v=320307$, $\varphi=83\frac{1}{2}^\circ$, $n=15^1$).

Der Einfluß einer Barometeränderung auf θ ist sehr unbedeutend, wie sich aus Berechnung der früher gegebenen Correctionsformel ergibt. Für den ungünstigsten Fall, der übrigens niemals vorgekommen ist, wo nämlich ein Platindraht $0''$,1 dick, $5''$,0 lang im Thermometer befindlich wäre, und das Barometer sich von $336''$ um $\pm 10''$ änderte, würde die zugehörige Aenderung von θ sein

$$d\theta = \mp 0,00355 \theta,$$

die durchaus zu vernachlässigen ist. Um den Einfluß

1) Das spec. Gewicht der Flüssigkeit (Schwefelsäure, Cochenille, Alkohol) wurde durch unmittelbare Wägung $0,9193$ und damit $n=14,78$ gefunden. Da indeß vor dem Einbringen der Flüssigkeit die Röhre mit Alkohol befeuchtet wurde, so ist für n der runde Werth 15 genommen.

einer Aenderung der Luft-Temperatur zu beurtheilen, schreiben wir die obige Gleichung so:

$$T = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\cos \varphi}{nb} + \frac{1}{v} \right) \left(\frac{Vc\gamma}{\pi g C l r^2} + (1 + \alpha t) \right) \Theta.$$

Es wird daher, wenn eine Beobachtung bei der Temperatur t gemacht ist, für eine Temperatur t' die Anzeige des Thermometers Θ zunehmen um

$$d\Theta = - \frac{\alpha}{\frac{Vc\gamma}{\pi g C l r^2} + (1 + \alpha t)} \Theta (t' - t).$$

Hätte sich im frühern Beispiele die Lufttemperatur 15° um $\pm 10^\circ$ geändert, so würde das beobachtete Θ zunehmen um

$$d\Theta = \mp 0,0000948 \Theta.$$

Die Beobachtung wird also ganz unmerklich geändert, selbst durch so große Aenderungen der Temperatur, wie wir sie bei Anwendung des Instruments uns nicht erlauben dürfen. Es ist nämlich nicht zu übersehen, daß T , die Temperaturerhöhung des Drahtes, selbst abhängig ist von t , seiner anfänglichen Temperatur, welche Abhängigkeit wir bis jetzt noch nicht in Rechnung zu bringen vermögen. Wir werden daher bei Beobachtungen, die vergleichbar sein sollen, die Temperatur des Zimmers nicht allzu verschieden sein lassen. Dieselbe ist bei allen folgenden Versuchen 15° C. angenommen, und war in der That selten 5° davon verschieden. Zur Berechnung von T wenden wir die zuerst geschriebene Form der Gleichung an, die zur logarithmischen Rechnung sehr bequem ist. Sucht man nämlich mit den angegebenen und sonst bekannten Werthen die Constanten ein- für allemal, so erhält man:

$$\log T = 7,86885 + \log(B + 1) + \log \Theta$$

$$\log B = (0,65678 - \log r^2) - \log l,$$

wo l die Länge, r den Halbmesser des Drahtes im Thermometer bezeichnet. Aus dem beobachteten Θ findet sich hieraus T , mit Hülfe der Gauß'schen Logarithmen, auf

sehr expedite Weise. Die Beobachtungen am Luftthermometer sind unabhängig von dem Zustande der Atmosphäre, unter der Bedingung, daß sich dieser Zustand während des Verschlusses der Kugel nicht ändere. Bei stürmischer, schnell veränderlicher Witterung wird man daher nicht auf sichere Beobachtungen rechnen können.

1. Einfluß der Länge des untersuchten Drahtes auf seine Erwärmung.

Die feste Kugel des Entladungsapparats wurde durch einen $25\frac{1}{4}$ " langen, $1''$,4 dicken Messingdraht mit dem Arm eines Henley'schen Ausladers verbunden, von dem ein $7''$,3 langer, $1''$,4 dicker Draht nach dem freien Ansätze des Thermometers ging. In die Kugel des Thermometers wurde successiv Platindraht von demselben Halbmesser r , aber von verschiedener Länge l gebracht. Die Kugeln der Maassflasche standen, wie in der Folge überall, in der Entfernung $1''$. θ ist Mittel aus 2 Beobachtungen. Ich theile die Beobachtungen überall vollständig mit, obgleich wir aus jeder Gruppe derselben nur eine Constante gebrauchen und berechnen. Diese Constante, die Aenderung des Thermometers für $\frac{q^2}{s} = 1$ bezeichnen wir mit θ , die ihr entsprechende Erwärmung des Drahtes mit T . Die Zahl θ ist der Mittelwerth der einzeln berechneten Constanten, und nicht nach einer strengeren Methode gesucht, die durchgängig einen geringern, aber weniger zu rechtfertigenden Werth gegeben haben würde. Es ist nämlich zu bedenken, daß die größeren Werthe der Erwärmung nie zu groß, sondern stets zu gering beobachtet werden, weil hier die vernachlässigte Erhaltung der Luft durch die Glashülle bedeutend wird.

$$l=41^{\text{m}},9 \quad \theta=0,59 \frac{q^2}{s}.$$

s.	3.	4.	5.
q	beob. θ ber.	beob. θ ber.	beob. θ ber.
3	2,3 1,3		
4	3,5 3,1		
5	5,5 4,9	4,0 3,7	
6	7,0 7,1	5,7 5,3	4,0 4,2
7	9,2 9,6	7,2 7,2	5,7 5,8
8	11,8 12,6	9,5 9,4	7,5 7,5
9	15,4 15,9	11,9 11,9	9,4 9,6
10		14,1 14,7	11,9 11,8
11			13,9 14,3

$$l=85^{\text{m}},7 \quad \theta=1,03 \frac{q^2}{s}.$$

s.	3.	4.	5.
q	beob. θ ber.	beob. θ ber.	beob. θ ber.
3	4,0 3,1		
4	6,1 5,5	5 4,1	
5	9,5 8,6	6,5 6,4	5 5,1
6	12,1 12,4	9,8 9,3	7,5 7,4
7	16,7 16,8	12,2 12,6	9,9 10,1
8		15,5 16,5	13,1 13,2
9			15,9 16,7

Der Halbmesser r des Drahtes war $0^{\text{m}},050$ gefunden worden. Hiernach ist:

$$\log T_1 = 7,86885 + \log(B+1) + \log \theta,$$

$$\log B = 3,25884 - \log l.$$

Wir erhalten somit:

$$\text{für Länge } 41^{\text{m}},9 \text{ Erwärmung } T_1 = 0^{\circ},193.$$

$$\text{„ „ } 85,7 \text{ „ } 0,169.$$

Die doppelte Länge Platindraht wird also durch dieselbe elektrische Entladung fast eben so warm, wie die einfache Länge. Man konnte schliessen, daß der Unterschied, der hier noch bemerkt wird, von einer Verzögerung der Entladung durch den längern Draht herrühre,

und dafs er fortfallen werde, wenn die elektrische Entladung für beide Fälle gleich gemacht würde. Zu diesem Zwecke wurde der Entladungsapparat mit dem einen, das Thermometer aber mit dem andern Arme des Henleyschen Ausladers verbunden. Die Arme endigten in Kegelklemmen, mit welchen ein Stück Platindraht in den Schließungskreis eingeschaltet wurde, in jeder Versuchsreihe von solcher Länge, dafs es mit dem Drahte im Thermometer zusammen $129''',7$ mafs. Θ ist einzelne Beobachtung, die nur in wenigen Fällen wiederholt wurde.

$$l=123''',7 \text{ (Einschaltung } 6''')$$

$$\Theta=1,32 \frac{q^2}{s}.$$

s.	3.	4.	5.
q	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.
3	4,7 4,0		
4	7,3 7,0	5,4 5,3	
5	10,7 11,0	8,4 8,3	7,0 6,6
6	15,8 15,8	12,0 11,9	9,6 9,5
7		16,0 16,2	12,7 12,9
8			16,3 16,9

$$l=96''',7 \text{ (Einschaltung } 33''')$$

$$\Theta=1,00 \frac{q^2}{s}.$$

s.	3.	4.	5.
q	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.
4	5,8 5,3		
5	8,9 8,3	6,0 6,2	4,9 5,0
6	12,0 12,0	9,3 9,0	7,1 7,2
7	16,2 16,3	12,3 12,2	9,8 9,8
8		15,6 16,0	12,0 12,8

$l=67''',7$ (Einschaltung $62'''$)

$$\Theta = 0,74 \frac{q^2}{s}.$$

2.	3.	4.	5.
q	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.
4	4,2 3,9		
5	6,4 6,2		
6	9,2 8,9	6,7 6,7	
7	11,6 12,1	9,0 9,1	7,7 7,3
8		12,1 11,8	9,7 9,5
9		14,5 15,0	11,3 12,0
10			13,3 14,8

 $l=42''',0$ (Einschaltung $87''',7$)

$$\Theta = 0,46 \frac{q^2}{s}.$$

2.	3.	4.	5.
q	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.
5	4,3 3,8		
6	5,4 5,5		
7	7,3 7,5	6,2 5,6	5,0 4,5
8	10,2 9,6	7,4 7,4	6,0 5,9
9		8,8 9,3	7,2 7,5
10		10,6 11,5	8,8 9,2

Der Halbmesser r des Platindrahtes, der sowohl im Thermometer als zur Einschaltung benutzt wurde, war $0''',0396$. Die Erwärmung T , ist daher nach der Formel zu berechnen:

$$\log T = 7,86885 + \log (B+1) + \log \Theta,$$

$$\log B = 3,46058 - \log l.$$

Man erhält demnach folgende Uebersicht der Versuche:

Länge l .	Θ .	T .
123,7	1,32	0°,238
96,7	1,00	0,228
67,7	0,74	0,239
42,0	0,46	0,237
		Mittel 0,235

Die Erwärmungen der verschieden langen Drähte entfernen sich so wenig vom Mittel, daß wir sie unbedingt als gleich annehmen können.

Die Erwärmung, die ein Draht durch die elektrische Entladung erfährt, ist unabhängig von seiner Länge.

Als Nebenresultat folgt aus diesen Versuchen, daß wir die Stücke, welche den Schließungsbogen bilden, beliebig vertauschen können, ohne die elektrische Entladung zu verändern, vorausgesetzt, daß die Verbindungsstellen stets dieselbe Beschaffenheit behalten. Diefß giebt ein leichtes Mittel ab, das früher gefundene Gesetz über die Erwärmung der Drähte nach Maafsgabe ihrer Dicke an neuen Beispielen zu zeigen, ohne daß wir an die früher nothwendigen Bedingungen bei der Wahl der Drähte gebunden wären. Man bringt nämlich die beiden Drähte, deren Erwärmungen man mit einander vergleichen will, in beliebiger Länge im Thermometer und zwischen den Armen des Henley'schen Ausladers an, und vertauscht dieselben, wenn die eine Versuchsreihe beendet ist. Da der Halbmesser der Drähte hier von großer Bedeutung ist, so will ich die Messungen mit aufführen, aus welchen ich denselben ableitete.

Ich bediente mich dießmal eines Pistor-Schiek'schen Mikroskops mit 190facher Vergrößerung, in dessen Ocular ein Faden ausgespannt war. Auf dem Objecttisch befand sich ein Plöfsl'sches Schraubenmikrometer (von Kleiner gefertigt), dessen Kopf in 100 Theile getheilt war, von welchen ein Vernier die Zehntel angab. Durch sorgfältige Messung eines Plöfsl'schen Glasmikrometers war der Werth eines solchen Theils 0,001212 par. Linie gefunden worden. Der Faden des Oculars wurde winkeltrecht gegen die Bewegung der Schraube gestellt. Nachdem der zu messende Draht mäfsig geglüht war, wurde von jedem seiner Enden ein möglichst gerades Stück abgeschnitten und auf das Mikrometer gelegt. Jede Messung des Durchmessers betrifft eine verschiedene Stelle

des Drahtes, die durch Bewegung der Ajustirschraube in die Mitte des Ocularfadens gebracht worden war.

Draht I. Ende 1) 65,1 65,1 65,5
 2) 65,0 65,9 65,8 Mittel 65,4
 $r=0'',039640$ mit wahrsch. Fehl. 0,000084.

II. Ende 1) 38,5 38,5 38,5
 2) 38,0 38,2 38,0 Mittel 38,3
 $r=0'',023212$ mit wahrsch. Fehl. 0,000054.

III. Ende 1) 96,6 96,8 96,5
 2) 96,1 95,8 95,4 Mittel 96,2
 $r=0'',058304$ mit wahrsch. Fehl. 0,000109.

IV. Ende 1) 60,2 60,1 60,0
 2) 59,3 59,2 59,3 Mittel 59,68
 $r=0'',036170$ mit wahrsch. Fehl. 0,000104.

V. Ende 1) 132,9 132,8 132,6
 2) 133,1 132,8 132,7 Mittel 132,8
 $r=0'',080486$ mit wahrsch. Fehl. 0,000029.

Die Halbmesser sind in fünf Ziffern ausgeschrieben zur Controlirung der Rechnung, die mit fünfstelligen Logarithmen, welche bei Reduction der Mikrometergrade auf wirkliches Maafs erhalten wurden, geführt ist. — In den folgenden Versuchen ist θ grösstentheils einzelne Beobachtung.

Draht I. (Einschaltung V.)

$$r=0'',0396 \quad l=86'',2$$

$$\theta = 1,05 \frac{q^2}{s}$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	θ ber.	beob.	θ ber.	beob.	θ ber.
4	6,4	5,6				
5	8,8	8,8	7,0	6,6	6,0	5,3
6	12,0	12,6	9,8	9,5	7,6	7,6
7	15,9	17,2	12,5	12,9	10,4	10,3
8			16,2	16,8	13,0	13,4

Draht V. (Einschaltung I.)

$$r=0''{,}0805 \quad l=105''{,}4$$

$$\Theta=0{,}25 \frac{q^2}{s}$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
5	3,0	2,1				
7	4,8	4,1	3,7	3,1		
9	6,8	6,8	5,7	5,1	4,5	4,1
11	9,1	10,1	7,2	7,6	6,0	6,1
13			9,2	10,6	8,0	8,4
15					9,5	11,2

Es ist $\log T_1 = 7,86885 + \log(B+1) + \log \Theta$, wo
 $\log B = 0,65678 - \log r^2 - \log l$, daher für:

$$\text{Draht I. } \log B = 3,46058 - \log l$$

$$\text{V. } \log B = 2,84534 - \log l.$$

Man erhält hiernach für:

$$\text{Draht I. Erwärmung } T_1 = 0,2684$$

$$\text{V. } \quad \quad \quad 0,0141.$$

Legen wir die erste Zahl zu Grunde und berechnen die Erwärmung des zweiten Drahtes nach dem Verhältnisse der Biquadrate der Halbmesser, so ergibt sich dafür 0,0158. Diefs setzt für Draht V $\Theta_1 = 0,279$ voraus, so dafs also das aus den Beobachtungen abgeleitete Θ zu klein um 0,029 gefunden wäre. Bei einem so dicken Drahte wie V sinkt die Flüssigkeit in der Thermometer-röhre sehr langsam, die Erkältung durch die Glashülle wirkt auf alle Erwärmungen vermindern ein und erklärt die angegebene Differenz.

Draht IV. (Einschaltung III.)

$$r=0^{\prime\prime},036 \quad l=59^{\prime\prime},7$$

$$\Theta=0,91 \frac{q^2}{s}.$$

2.	3.		4.		5.	
q	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
4	5,3	4,9	4,0	3,6		
5	7,1	7,6	6,0	5,7	5	4,6
6	10,2	10,9	8,2	8,2	6,8	6,6
7	12,8	14,9	10,7	11,1	8,4	8,9
8					11,0	11,6

Draht III. (Einschaltung IV.)

$$r=0^{\prime\prime},058 \quad l=100^{\prime\prime},4$$

$$\Theta=0,56 \frac{q^2}{s}.$$

2.	3.		4.		5.	
q	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
4	3,8	3,0				
6	7,0	6,7	5,7	5,0	4,3	4,0
8	11,2	11,9	9,3	9,0	7,6	7,3
10			13,2	14,0	10,9	11,2
12			16,5	20,2	14,3	16,1

Es ist für IV $\log B=3,54008-\log l$

III $\log B=3,12538-\log l$.

Daher für Draht IV Erwärmung $T_1=0,3975$

III - 0,0592.

Die Berechnung der Erwärmung nach dem Gesetze der Biquadrate giebt für die letzte Zahl 0,0589, also in vollkommener Uebereinstimmung mit dem Versuche.

Draht II. (Einschaltung I.)

$$r=0^{\text{m}},023 \quad l=42^{\text{m}},2$$

$$\theta=0,89 \frac{q^2}{s}$$

2.	3.	4.	5.
q	beob. θ ber.	beob. θ ber.	beob. θ ber.
4	5,3 4,8		
5	7,4 7,4	6,0 5,6	4,4 4,4
6	10,3 10,7	8,5 8,0	6,6 6,4
7	14,2 14,5	11,0 10,9	8,4 8,7
8		13,5 14,2	10,7 11,4

Draht I. (Einschaltung II.)

$$r=0^{\text{m}},0396 \quad l=85^{\text{m}},8$$

$$\theta=0,62 \frac{q^2}{s}$$

2.	3.	4.	5.
q	beob. θ ber.	beob. θ ber.	beob. θ ber.
4	3,8 3,3		
5	5,7 5,2	4,6 3,9	
6	7,2 7,4	5,8 5,6	4,6 4,5
7	9,2 10,1	7,5 7,6	5,9 6,1
8		9,0 9,9	8,0 7,9
9			9,1 10,0

Es ist für II. $\log B=3,92534-\log l$

I. $\log B=3,46058-\log l$ und hieraus

Erwärmung von II. $T_1=1,3196$

I. 0,1588.

Nach dem Verhältnisse der Biquadrate der Halbmesser berechnet, ist letztere Zahl 0,155. Es ist hierbei zu bemerken, daß der Draht II schon zu dünn war, um die Batterie vollständig zu entladen; da aber dieser Umstand auch die Erwärmungen des dicken Drahtes trifft, so finden wir den dünnen Draht hier ganz gesetzmäßig, statt daß wir in der vorigen Abhandlung einen nur wenig

dünnern und kürzern Draht von der Vergleichung mit den übrigen Drähten gänzlich ausschließen mußten.

Es läßt sich nach diesen Versuchen in aller Strenge behaupten: *Wenn dieselbe Elektrizitätsmenge in derselben Zeit durch Drähte gleichen Stoffes, aber von verschiedenen Dimensionen entladen wird, so erfährt jeder dieser Drähte eine Temperaturerhöhung, die unabhängig von der Länge des Drahtes und umgekehrt proportional dem Biquadrate seines Halbmessers ist.* — In jedem Drahte wird also eine Wärmemenge frei, direct proportional der Länge, umgekehrt proportional dem Querschnitte desselben. Diefs ist sehr merkwürdig und kann als Beweis gegen die Materialität der Elektrizität dienen.

Empirisch lassen sich unsere Resultate so zusammenfassen: Man denke sich eine Batterie von der Oberfläche s mit der Elektrizitätsmenge q geladen, und schliesse dieselbe durch eine Reihe hinter einander folgender Drähte desselben Stoffes, aber von beliebigen Dimensionen. Bezeichnen wir die Drähte mit 1, 2, 3 . . . n , wobei die Ordnung, in der sie folgen, gleichgültig ist, so wird die Erwärmung aller dieser Drähte bei der Entladung ausgedrückt durch die Formel:

$$T_n = \frac{\beta}{r_n^4} \cdot \frac{q^2}{s},$$

wo T_n die Temperaturerhöhung des Drahtes n , r_n den Halbmesser desselben, und β eine Constante (die Erwärmung für die Einheiten der Veränderlichen) bezeichnet. Die in den Drähten freiwerdenden Wärmemengen lassen sich nach der Formel berechnen:

$$W_n = \frac{\gamma l_n}{r_n^2} \cdot \frac{q^2}{s},$$

wo W_n die hinzugekommene Wärmemenge im Drahte n , l_n die Länge desselben, und γ eine neue Constante bedeutet.

2. Einfluss der Länge des Schließungsbogens auf die Erwärmung in demselben.

Bei den bisherigen Versuchen ist uns häufig ein Umstand störend entgegengetreten, den wir entweder ganz zu umgehen, oder dessen Einfluss wir möglichst gering zu machen suchten. Indem wir nämlich die Wirkung einer und derselben elektrischen Entladung auf verschieden abgemessene Drähte bestimmen wollten, fand es sich, dass die Entladung selbst durch die Einschaltung der verschiedenen Drähte eine Aenderung erlitten hatte, oder, wie wir es bezeichneten, dass die Zeitdauer derselben nicht dieselbe geblieben war. Wir wollen nun zuerst den Einfluss bestimmen, den eine veränderte Länge des Schließungsbogens auf die Zeit der Entladung äußert. — Es musste zu diesem Zwecke Einiges am Apparate verändert, hauptsächlich aber jede lose Verbindung im Schließungsbogen fortgeschafft werden, die früher unserer Absicht förderlich war. Der Henley'sche Auslader wurde durch einen neuen, sehr sorgfältig construirten ersetzt. Jede der beiden Glasstützen desselben trug eine Metallbüchse mit einem vorspringenden massiven Stück, das durchbohrt und mit einer Druckschraube versehen war. In dieser Büchse drehte sich mit harter Reibung die Hülse des Armes, die außerdem um ein Charnier in der Verticalebene drehbar war. Die Arme waren von Messing, 7" lang, 2",8 dick und endigten mit Kegelklemmen. Von der festen Kugel des Entladungsapparates, an der ein vorspringendes Metallstück mit einer Druckschraube angebracht wurde, führte ein 27" langer, 1",7 dicker Messingdraht zur ersten Druckschraube des Henley'schen Ausladers. Von der andern Druckschraube desselben ging ein 9"3" langer, 1",7 dicker Messingdraht zu dem freien Ansätze des Thermometers. Die Arme des Ausladers konnten daher beliebig gerichtet werden, ohne die Festigkeit und Continuität des Schließungsbogens zu beeinträchtigen. In einiger Entfernung von

der Batterie wurde ein großer Rahmen aufgestellt, dessen Querstützen, von gefirniften Glasröhren gebildet, 5' von einander lagen. Um diese Stützen wurde in weiten Gängen eine Länge von mehreren Hundert Fuß Kupferdraht (0",29 dick) aufgewunden. Es war durch einen Ueberzug von Siegellack dafür gesorgt, daß auf den Stützen selbst kein Uebergang von Elektrizität zu befürchten war. In jeder der beiden Kegelklemmen des Henley'schen Ausladers war ein Stück Kupferdraht (das eine 4' 3",5, das andere 5' 8",5 lang) befestigt, welches in einiger Länge spiralförmig gewunden war. Die beiden freien Enden dieser Kupferdrähte wurden nun an verschiedenen Stellen des langen Drahtes auf dem Rahmen durch mehrfache Umschlingung befestigt. Ich überzeugte mich, daß diese Art der Befestigung, wenn nur die zu verbindenden Drahtstellen gehörig blank gelegt sind, für unsere Versuche einer Löthung mit Schnellloth beinahe gleichkam. Ich befestigte beide Drähte zuerst in einer Entfernung von 3" auf dem langen Drahte und stellte eine Versuchsreihe an. Das Ende des einen Drahtes wurde sodann gelöst und an einer andern Stelle des langen Drahtes befestigt. Der Schließungsbogen bestand daher in allen Versuchen aus Stücken derselben Beschaffenheit, die in gleicher Weise verbunden waren; nur daß zwischen den beiden Verbindungsstellen, wo Kupferdraht um Kupferdraht geschlungen war, ein veränderliches Stück desselben Drahtes lag. Wir wollen die erste Versuchsreihe, wo dies Stück 3" lang war, zu Grunde legen, und die in den übrigen Reihen hinzugekommene Drahtlänge (in pariser Fußsen) mit λ bezeichnen. Im Thermometer befand sich unveränderlich derselbe Platindraht (beiläufig bemerkt Draht I, in einer Länge von 86",2). In dem Folgenden ist Θ zumeist einzelne Beobachtung.

$$\lambda=0 \quad \Theta=0,78 \frac{q^2}{s}$$

2.	3.	4.	5.
q	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.
4	4,5 4,2		
5	6,6 6,5	5,1 4,9	4,0 3,9
6	9,2 9,4	7,4 7,0	5,6 5,6
7	12,1 12,7	9,5 9,6	7,7 7,6
8		12,0 12,5	9,8 10,0

$$\lambda=9',6 \quad \Theta=0,69 \frac{q^2}{s}$$

2.	3.	4.	5.
q	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.
4	4,0 3,7		
5	6,0 5,8	4,5 4,3	3,8 3,5
6	8,1 8,3	6,2 6,2	5,2 5,0
7	11,0 11,3	8,7 8,5	6,7 6,8
8		10,7 11,0	8,7 8,8

$$\lambda=49',0 \quad \Theta=0,48 \frac{q^2}{s}$$

2.	3.	4.	5.
q	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.
5	4,3 4,0	3,3 3,0	
6	5,6 5,8	4,3 4,3	3,5 3,5
7	7,2 7,8	5,9 5,9	4,7 4,7
8	9 10,2	7,7 7,7	6,2 6,1
9			7,7 7,8

$$\lambda=98',4 \quad \Theta=0,34 \frac{q^2}{s}$$

2.	3.	4.	5.
q	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.	beob. Θ ber.
6	4,2 4,1	3,2 3,1	
7	5,5 5,6	4,3 4,2	3,4 3,3
8	6,9 7,3	5,5 5,4	4,3 4,4
9	8,2 9,2	6,7 6,9	5,4 5,5
10			6,6 6,8

$$\lambda = 147,7 \quad \Theta = 0,27 \frac{q^2}{s}$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
6	3,3	3,2				
7	4,2	4,4	3,7	3,3		
8	5,5	5,8	4,3	4,3	3,7	3,5
9	6,7	7,3	5,2	5,5	4,7	4,4
10			6,9	6,8	5,4	5,4
11					6,4	6,5

$$\lambda = 246,4 \quad \Theta = 0,21 \frac{p^2}{s}$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
6	2,5	2,5				
7	3,6	3,4	2,5	2,6		
8	4,6	4,5	3,4	3,4	2,8	2,7
9	5,5	5,7	4,1	4,3	3,6	3,4
10			5,3	5,3	4,2	4,2
11					5,1	5,1

Da bei diesen Versuchen der Platindraht im Thermometer unverändert blieb, so sind wir der Berechnung der wirklichen Erwärmungen desselben überhoben und können dafür die denselben proportionalen Anzeigen des Thermometers nehmen. Wie man bemerkt, nimmt die Erwärmung des Drahtes mit zunehmender Länge des Schließungsbogens bedeutend ab. Eine Erwärmung, die bei der Einschaltung von 10,3 Kupferdraht durch eine geringe Ladung bewirkt wurde, erfordert bei Einschaltung von 256,7 Draht schon eine bedeutende Elektrizitätsmenge, und würde bei einer größern Drahtlänge nur durch immer größere elektrische Ansammlungen und Dichtigkeiten erreicht werden können. Man gelangt durch Verlängerung des Drahtes sehr bald zu einer Gränze, an welcher gewisse Erwärmungen, z. B. von 12 Linien,

gar nicht mehr durch die Batterie geleistet werden. Nehmen wir statt des Kupferdrahts ein kleines Stück feuchten Holzes oder eine mit Wasser gefüllte Glasröhre als Zwischenleitung, so ist gleich Anfangs die Gränze für die kleinste geforderte Erwärmung erreicht. Die Entladung einer sehr großen Elektricitätsmenge ist dann nicht hinreichend, eine Senkung der Flüssigkeit in der Thermometerröhre um $0^{\circ},1$ zu bewirken. Hier aber ist die Entladung der Batterie nicht mehr instantan, wie bei der Einschaltung auch des längsten Kupferdrahtes, sie erfordert eine wahrnehmbare Zeit. Wir gehen mit dieser Erfahrung zu dem ersten Beispiel zurück und nehmen an, daß, wenn wir mit schärfern Sinnen begabt wären, auch der Unterschied der Zeit bemerkt werden würde, der zwischen der Entladung durch $10,3$ und durch $256,7$ Draht stattfindet. Die Erwärmung des Platindrahts im Thermometer scheint mit der Zeit, welche die Entladung dauert, in einfachem umgekehrten Verhältniß zu stehen. Ist eine Erwärmung a beobachtet worden, indem eine gewisse Elektricitätsmenge mit gewisser Dichtigkeit in der Zeit 1 entladen wurde, so wird hiernach, wenn die Zeit der Entladung der nämlichen elektrischen Anhäufung durch irgend eine Ursache um b Zeiteinheiten verzögert worden, die Erwärmung $\frac{a}{1+b}$ seyn müssen. In den vorliegenden Versuchen ist dies b , die Verzögerung der Entladung, durch Verlängerung des Schließungsdrahtes bewirkt worden, wir werden es daher mit $F(\lambda)$ bezeichnen können, und erhalten so die Form der Gleichung, durch welche wir die Beobachtungen darzustellen versuchen, $T_i = \frac{a}{1+F(\lambda)}$, wo unter T_i , wie früher, die Erwärmung des Platindrahts durch die Elektricitätsmenge 1 , welche die Dichtigkeit 1 besitzt, verstanden wird. Wie schon bemerkt, kann hier T_i mit Θ_i , der Anzeige des Thermometers unter den genannten Umständen, vertauscht

werden. Um in der Gleichung $\Theta_i = \frac{a}{1+F(\lambda)}$ einen genäherten Werth von a zu erhalten, legen wir die Versuchsreihe zu Grunde, in welcher $\lambda=0$ gesetzt wurde; wir erhalten $\Theta_i = \frac{0,78}{1+F(\lambda)}$. Hiermit bestimmen wir $F(\lambda)$ aus den einzelnen Beobachtungsreihen, und suchen dann die Operation, welche diese Gröfse zu einer Constanten macht. Diefs gelingt durch Division mit λ , wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

	λ .	Θ_i .	$F(\lambda)$.	$\frac{F(\lambda)}{\lambda}$.
1	0	0,78	0	
2	9,6	0,69	0,1304	0,01358
3	49,0	0,48	0,6250	0,01275
4	98,4	0,34	1,294	0,01315
5	147,7	0,27	1,889	0,01279
6	246,4	0,21	2,714	0,01101

Das Mittel der Werthe von $\frac{F(\lambda)}{\lambda}$ mit Ausschluss des letzten Werthes ist nahe $=0,013$. Diefs in die obige Gleichung eingesetzt, giebt:

$$\Theta_i = \frac{0,78}{1+0,013 \cdot \lambda}$$

wonach sich die verschiedenen Werthe von Θ_i berechnen lassen.

	Θ_i		Differenz.
	beobacht.	berechn.	
1	0,78	0,78	
2	0,69	0,693	-0,003
3	0,48	0,476	+0,004
4	0,34	0,342	-0,002
5	0,27	0,267	+0,003
6	0,21	0,186	+0,024

Nur die letzte Differenz könnte bemerklich werden; die Uebereinstimmung der Formel mit der Beobachtung ist übrigens so vollkommen, daß die Berechnung von Correctionen für die beiden Constanten unnöthig erscheint.

Die Formel $T = \frac{a}{1+b\lambda}$ ist daher durch die Versuche erwiesen; wir sprechen dieselbe aus:

Die Erwärmung eines Drahtes durch Entladung der elektrischen Batterie ist der Dauer der Entladung umgekehrt proportional; diese Dauer selbst wird durch Verlängerung des Schließungsdrahtes um eine Zeit verzögert, welche der zugesetzten Drahtlänge direct proportional ist.

3. Einfluß der Dicke des Schließungsbogens auf die Erwärmung in demselben.

Läßt man in dem Apparate des vorigen Abschnittes den ganzen eingeschalteten Kupferdraht fort und bringt statt desselben successiv Platindrähte von verschiedenen Dimensionen zwischen den Armen des Henley'schen Ausladers an, so läßt sich leicht wahrnehmen, daß die Erwärmung im Thermometer desto geringer ausfällt, je dünner, bei gleicher Länge, der eingeschaltete Platindraht ist. Der Halbmesser des eingeschalteten Kupferdrahts konnte deshalb bei den frühern Versuchen nicht gleichgültig bleiben und sein Einfluß muß in der Formel

$T_i = \frac{a}{1+b\lambda}$ im zweiten Gliede des Divisors enthalten seyn.

Wird daher statt der Constanten b eine Function des Halbmessers ϱ des eingeschalteten Drahts gesetzt, die mit steigendem ϱ abnimmt, so muß diese Formel auch den jetzt vorzulegenden Versuchen genügen.

Die Formel ist hypothetisch $T_i = \frac{a'}{1 + \frac{b'\lambda}{F(\varrho)}}$, in welcher wir

die Function $F(\varrho)$ aus den Versuchen zu bestimmen

haben. Wir können hier wiederum statt T_i das ihm proportionale Θ_i setzen. Um den zu Grunde gelegten Werth a' zu erhalten, muß $\frac{b'\lambda}{F(\varrho)}$ möglichst klein gemacht werden, welches ich dadurch zu erreichen suchte, daß ich einen 0^{'''},46 dicken Platindraht in einer Länge von 1^{'''},9 in den Kegelklemmen des Henley'schen Ausladers befestigte. Nachdem $a' = 1,35$ bestimmt war, wurden Platindrähte von verschiedener Länge und Dicke eingespannt. Die Länge (λ in par. Linien) dieser Drähte konnte nicht überall dieselbe bleiben, weil sie bei den dicken Drähten bedeutend seyn mußte, um nicht zu geringe Unterschiede der Erwärmungen zu veranlassen, bei den dünnen Drähten aber kleiner, um nicht die Beobachtungen zu unsicher zu machen. Ich theile zuerst die Messungen der Durchmesser der Drähte mit, und dann die Versuche über die Erwärmung des Drahts im Thermometer bei ihrer Einschaltung in den Schließungsbogen.

Draht VI. 1) 82,4 82,5 82,8
 2) 82,7 82,4 82,1 Mittel 82,5
 $r = 0''',05000$ mit wahrsch. Fehl. 0,000046.

VII. 1) 53,3 53,9 53,8
 2) 53,9 53,8 53,5 Mittel 53,7
 $r = 0''',032545$ mit wahrsch. Fehl. 0,000050.

VIII. 1) 126,8 127,0 126,8
 2) 125,9 125,6 125,7 Mittel 126,3
 $r = 0''',076545$ mit wahrsch. Fehl. 0,000142.

IX. 1) 192,4 192,2 192,6
 2) 190,4 190,2 191,0 Mittel 191,5
 $r = 0''',11606$ mit wahrsch. Fehl. 0,000234.

$$\frac{\lambda}{\varrho} = 0$$

$$\Theta = 1,35 \frac{q^2}{s}$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
3	4,5	4,0				
4	7,2	7,2	5,8	5,4		
5	11,2	11,3	8,5	8,4	7,1	6,8
6	16,0	16,2	12,3	12,2	9,7	9,7
7			16,3	16,5	13,5	13,2
8					16,9	17,3

$$\text{IX. } \lambda = 144''',0 \quad \varrho = 0''',116$$

$$\Theta = 1,23 \frac{q^2}{s}$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
4	6,8	6,4	5,4	4,8		
5	10,5	10,3	8,1	7,7	6,0	6,2
6	14,1	14,8	11,0	11,1	9,1	8,9
7	18,2	20,1	15,0	15,1	12,0	12,1
8					15,3	15,5

$$\text{VIII. } \lambda = 144''' \quad \varrho = 0''',0765$$

$$\Theta = 1,11 \frac{q^2}{s}$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
3	3,8	3,3				
4	6,0	5,9	5,0	4,4	3,9	3,6
5	9,0	9,3	6,9	6,9	5,8	5,6
6	12	13,3	9,3	10,0	8,0	8,0
7			12,2	13,6	10,4	10,9

III. $\lambda = 100''{,}4$ $\varrho = 0''{,}0583$

$$\Theta = 1,06 \frac{q^2}{s}.$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
4	5,9	5,7	4,5	4,2		
5	9,2	8,8	6,3	6,6	5,5	5,3
6	12,7	12,7	9,4	9,5	7,7	7,6
7	16,5	17,3	12,2	13,0	10,5	10,4
8					12,7	13,5

VI. $\lambda = 144''$ $\varrho = 0''{,}050$

$$\Theta = 0,91 \frac{q^2}{s}.$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
4	5,8	4,9				
5	7,5	7,6	6,2	5,7	4,9	4,6
6	10,4	10,9	8,2	8,2	6,7	6,6
7	13,7	14,9	10,9	11,1	8,8	8,9
8			13,6	14,6	11,3	11,6

I. $\lambda = 84''$ $\varrho = 0''{,}0396$

$$\Theta = 0,92 \frac{q^2}{s}.$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.	beob.	Θ ber.
4	5,0	4,9				
5	7,8	7,7	5,9	5,7	4,7	4,6
6	10,6	11,0	8,2	8,3	6,8	6,6
7	14,0	15,0	10,4	11,2	9,0	9,0
8			13,4	14,7	11,0	11,8

VII. $\lambda = 17''',0$ $\varrho = 0''',0325$

$$\theta = 1,18 \frac{\varrho^2}{s}.$$

s.	3.		4.		5.	
q	beob.	θ ber.	beob.	θ ber.	beob.	θ ber.
3	4,0	3,5				
4	6,4	6,3	5,2	4,7	4,2	3,8
5	9,3	9,8	7,3	7,4	6,3	5,9
6	12,3	14,2	10,4	10,6	8,2	8,5
7			12,8	14,4	10,6	11,6

Mit Hülfe der Formel $\theta_i = \frac{1,35}{1 + b' \lambda} \frac{b^1}{F(\varrho)}$ berechnen wir

zuerst die Werthe von $\frac{b^1}{F(\varrho)}$, und suchen diese dann durch Multiplication mit einer Function von ϱ zu einer Constanten zu machen. Diefs gelingt vollkommen durch Multiplication mit ϱ^2 , wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Draht.	ϱ .	λ .	θ_i .	$\frac{b^1}{F(\varrho)}$.	$\frac{\varrho^2 b^1}{F(\varrho)}$.
	$\frac{\lambda}{\varrho} = 0$		1,35	0	
IX.	0,116	144''',0	1,23	0,000677	0,00000912
VIII.	0,0765	144 ,	1,11	0,001501	0,00000880
III.	0,0583	100 ,4	1,06	0,002724	0,00000926
VI.	0,0500	144 ,	0,91	0,003358	0,00000840
I.	0,0396	84 ,	0,92	0,005563	0,00000874
VII.	0,0325	17 ,	1,18	0,008471	0,00000897

Mit dem Mittelwerthe der letzten Spalte:

$$\frac{\varrho^2 b^1}{F(\varrho)} = 0,00000888,$$

eliminiren wir $\frac{b^1}{F(\varrho)}$ in der zu Grunde gelegten Gleichung. Die resultirende Gleichung

$$\theta_i = \frac{1,35}{1 + \frac{0,0000888 \cdot \lambda}{\rho^2}}$$

stellt die Beobachtungen folgendermaafsen dar:

	θ_i		Differenz.
	beobacht.	berechnet.	
	1,35	1,35	
IX.	1,23	1,233	— 0,003
VIII.	1,11	1,108	+ 0,002
III.	1,06	1,069	— 0,009
VI.	0,91	0,893	+ 0,017
I.	0,92	0,915	— 0,005
VII.	1,18	1,181	+ 0,001

Auch hier sind die Differenzen so unbedeutend, dafs wir an den Constanten keine Correctionen anzubringen brauchen.

Die Gleichung $T_i = \frac{a^1}{1 + \frac{b^1 \cdot \lambda}{\rho^2}}$ wird durch die

Beobachtungen vollständig erwiesen, wir sprechen sie aus:

Die Erwärmung eines Drahtes durch elektrische Entladung ist der Dauer dieser Entladung umgekehrt proportional; durch Einschaltung von homogenen Drähten in den Schliessungsbogen wird die Entladung um eine Zeit verzögert, welche der Länge des eingeschalteten Drahtes direct, seinem Querschnitte umgekehrt proportional ist.

Wir haben jetzt die Aenderung der Erwärmung im Schliessungsbogen der elektrischen Batterie in drei streng geschiedenen Fällen betrachtet. Es wurde zuerst die Erwärmung an einer bestimmten Stelle des Bogens untersucht, nach Maafsgabe der Gröfse der Batterie und der ihrer Ladung; wir prüften sodann die Erwärmung verschiedener Stellen des Schliessungsbogens, die zwar dem

Stoffe nach homogen, aber von verschiedenen Dimensionen waren; endlich bestimmten wir die Erwärmung einer und derselben Stelle, je nachdem an einer andern Stelle des Bogens Stücke derselben Beschaffenheit, aber von verschiedenen Dimensionen, hinzugesetzt waren. Es ist demnach die Abhängigkeit bestimmt worden der Erwärmung (T) einer Stelle des Schließungsbogens von sechs Veränderlichen, die wir folgendermaassen bezeichneten: Elektrizitätsmenge q , Gröfse der Batterie s ; Länge l , Halbmesser r des untersuchten Theils des Schließungsdrahtes; Länge λ , Halbmesser ϱ des zum Schließungsdrahte hinzugesetzten Drahtes. Um eine Uebersicht der Erscheinung zu erhalten, vereinigen wir jetzt die gewonnenen Formeln in eine einzige, indem wir von einer derselben ausgehen, statt der darin befindlichen Constanten, welche die neue Veränderliche enthält, die schon bekannte Function dieser Veränderlichen setzen und so fortfahren. Wir erhalten somit:

$$T = \frac{a}{r^4} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{b\lambda}{\varrho^2}\right)} \cdot \frac{q^2}{s}$$

Sind die beiden Constanten a und b für den angewandten Apparat durch Versuche bestimmt worden, so giebt die Formel für jeden Werth der Veränderlichen die Temperaturzunahme einer homogenen cylindrischen Stelle des Schließungsbogens an. Da l , die Länge dieser Stelle aus der Formel fortgefallen ist, so kann man T für die Temperaturerhöhung eines Querschnittes (mit dem rad. r) des Schließungsbogens nehmen.

Im einfachsten Falle, wo nur ein Draht zur Schließung der Batterie benutzt und verändert wird, ist $r = \varrho$, und die Formel:

$$T = \frac{a}{\varrho^2} \cdot \frac{1}{(\varrho^2 + b\lambda)} \cdot \frac{q^2}{s}$$

zeigt die Abhängigkeit der Erwärmung des ganzen Schließungsdrahtes von seinen Dimensionen.

Die Hauptformel ist aus Versuchen abgeleitet und kann deshalb als rein empirisch gelten. Wir haben indeß einzelnen Theilen derselben eine hypothetische Bedeutung gegeben, die wir hier wiederum aufnehmen. Zu diesem Zwecke schreiben wir die genannte Formel so:

$$T = \frac{a}{r^2} \frac{q}{z},$$

und sprechen sie, indem wir z Zeit der Entladung nennen, folgendermaßen aus:

Die Temperaturerhöhung in dem Querschnitt eines homogenen Drahtes, der sich im Schließungsbogen einer elektrischen Batterie befindet, ist umgekehrt proportional dem Biquadrate seines Halbmessers, direct proportional der angehäuften Elektrizitätsmenge, dividirt durch die Zeit, in der dieselbe entladen wird.

Die Zeit der Entladung hat den complicirten Ausdruck:

$$z = \left(1 + \frac{b\lambda}{q^2}\right) \frac{s}{q}$$

mit der oben erwähnten Bedeutung der Zeichen.

Die Einführung von z schließt eine Folgerung ein, die im ersten Augenblicke paradox erscheint. Betrachten wir nämlich den Fall, wo ein einzelner Draht die Batterie schließt, und machen wir diesen Draht immer kürzer, so wird nach der Formel die Zeit z , in der die Entladung stattfindet, immer kleiner werden; sie behält aber für $\lambda=0$ noch immer einen endlichen Werth. Die angehäuften Elektrizität bedarf also, wenn sie von der innern nach der äußern Belegung der Batterie auch nur einen unendlich kleinen Weg zu durchlaufen hätte, hierzu einer endlichen bestimmten Zeit. Um diese Consequenz einzusehen, hat man sich indeß nur zu erinnern, daß in den Versuchen der Schließungsbogen nicht nur aus Drähten, sondern auch aus Verbindungsstellen dieser Drähte besteht, daß selbst im einfachsten Falle zwei Verbindungsstellen vom Schließungsdrahte nicht zu tren-

nen sind. Indem wir daher in der Formel den Einfluss des Schließungsdrahtes auf die Zeit der Entladung verschwinden lassen, bleibt noch der Einfluss in voller Gröfse, den die Verbindungsstellen desselben auf diese Zeit äufsern. Die Zeit, welche die Formel unabhängig vom eingeschalteten Drahte angiebt, und die wir bei unsern Versuchen als Einheit zu Grunde gelegt haben, ist die Zeit, welche die Entladung gebraucht, nicht nur um durch die einzelnen constant bleibenden Drähte und Kugeln des Apparats, sondern auch um durch die Verbindungsstellen derselben (durch Löthung, harte Reibung, Federung, Klemmung etc. bewirkt) zu gehen.

In dem Folgenden sind anhangsweise Versuche beschrieben, welche die grofse Verzögerung der Entladung durch erschwerte Uebergänge im Schließungsbogen darthun, bei denen es natürlich nicht auf genaue Zahlenwerthe abgesehen seyn kann. Ich werde dagegen Gelegenheit haben, einige nicht unwichtige neue Thatsachen aufzuführen.

- 4) Einfluss der Unterbrechungen im Schließungsdraht auf die Erwärmung. Eigenthümlichkeit des Glimmers und Glases. Elektrische Farbenstreifen.

Jede Stelle des Schließungsdrahtes, wo der Querschnitt desselben sich plötzlich ändert, sey es seiner Beschaffenheit oder nur seiner Gröfse nach, hat muthmafslich auf die Zeit der Entladung der Batterie Einfluss. Wo indess gleichartige getrennte Metalltheile wieder durch Druck vereinigt werden, scheint die hierdurch verursachte Unterbrechung kaum in Betracht zu kommen, wenigstens in unsern Versuchen, bei welchen die ganze Zeit der Entladung durch den überall vorhandenen dünnen Platindraht im Thermometer ziemlich grofs seyn mußte. Ich brachte in dem Henley'schen Auslader einen Kupferdraht von ziemlicher Länge an und bestimmte aus zwölf Erwärmungen des Thermometers die Constante

$\Theta_1 = 1,16$. Der Draht wurde nun an zwei Stellen durchgeschnitten; nachdem die getrennten Enden durch Umschlingung wieder vereinigt waren, fand sich die Constante aus zwölf Erwärmungen $\Theta_1 = 1,12$, und dieser Werth wurde durch Löthung der Verbindungsstellen mit Schnellloth nicht merklich geändert. Nennen wir die Entladungszeit durch den ungetrennten Draht 1 und den Zuwachs derselben durch eine Löthstelle c , so ist

$$\Theta_1 = \frac{\Theta_1}{1 + 2c},$$

woraus $c = 0,018$ eine gegen die Einheit sehr kleine Gröfse.

Ich wünschte nun Unterbrechungen der metallischen Continuität im Schließungsbogen anzubringen, und in diesen, durch Zwischensetzung schlechter Leiter, die Entladung zu verzögern. Zuvörderst aber mußte die Erwärmung im Thermometer, in welchem sich der frühere Platindraht unverändert befand, untersucht werden, je nachdem die Entladung durch Luftschichten verschiedener Länge zu gehen gezwungen war. Die beiden Arme des Ausladers wurden durch kurze Kupferdrähte mit zwei isolirten Messingscheibchen von 10^{mm},4 Durchmesser verbunden; ich beobachtete folgende Erwärmungen bei verschiedener Entfernung der Scheibchen von einander:

Die Scheiben				
s.	q.	in Berühr. 0 ^{mm} ,1 entf. 1 ^{mm} ,0 entf.		
		Θ		
3	3	4,8	4,7	5,3
	4	7,7	7,0	7,0
	5	11,0	10,9	10,3
	6	15,6	14,5	13,7
4	4	6,0	6,0	7,3
	5	8,5	8,5	9,3
	6	12,2	11,9	12,0
	7	15,6	15,5	14,6
5	5	7,6	6,7	?
	6	10,3	10,0	10,7
	7	12,9	12,3	13,0
	8	17,0	16,2	16,0

(? weshalb hier keine Entladung eintrat, ist nicht klar.) Diese Versuche sind sehr auffallend. Die Erwärmungen der zweiten Reihe sind zwar durchgängig kleiner, als die der ersten, aber doch nur um so wenig, daß sie durch das bei jeder Beobachtung in der Batterie zurückgebliebene Residuum nicht vollkommen erklärt werden können. In der dritten Reihe, wo die Scheiben eine Linie entfernt standen, und dieß Residuum noch viel größer war, finden wir theils größere, theils kleinere Erwärmungen als in der ersten Reihe, und es zeigt sich daher deutlich, daß bei diesen Versuchen zwei Umstände eintreten, die im entgegengesetzten Sinne auf die Erwärmung des Drahtes im Thermometer wirken. Der eine Umstand ist das schon erwähnte Zurückbleiben eines Theils der Elektrizität in der Batterie, das Residuum, wodurch offenbar die Erwärmung vermindert werden muß. Um den andern einzusehen, erinnern wir uns, daß bei jeder Entladung die Elektrizität zwischen den Kugeln des Entladungsapparats überspringen muß, und zwar in einer Entfernung, die der Dichtigkeit der angehäuften Elektrizität $\left(\frac{q}{s}\right)$ proportional ist. War nun

die Entfernung der beiden Scheiben kleiner, als die Schlagweite der Elektrizität zwischen den Kugeln, so sprang die Elektrizität im Entladungsapparat und zwischen den Scheiben über, war jene aber größer, nur zwischen den letztern, indem dann die Entladung erst bei der Berührung der Kugeln des Entladungsapparates eintrat. In diesem Falle wird, wie bekannt, die Elektrizität gegen den Rand der Scheiben vollständig condensirt. Durch diese Condensation wird nun nicht allein, wie in meiner vorigen Abhandlung gezeigt wurde, die Schlagweite der Elektrizität an dieser Stelle bedeutend vergrößert, sondern auch — was sehr merkwürdig ist — die Geschwindigkeit, mit welcher die Entladung durch den übrigen continuirlichen Schließungsdraht geht. —

Wenn daher bei den sich berührenden Scheiben eine gewisse Elektrizitätsmenge mit einer gewissen Geschwindigkeit entladen wird, so ist bei den entfernten Scheiben diese Menge zwar kleiner, die Geschwindigkeit aber gröfser. Diese letztere überwiegt im Effect in allen Fällen, wo die Entladung nur zwischen den Scheiben stattfindet, welches in unsern Versuchen in der Entfernung 1^{'''} bei elektrischen Dichtigkeiten geschah, die nicht gröfser als 1,25 waren. In den übrigen Fällen scheint die Condensation der Elektrizität auf den Scheiben nicht vollständig zu seyn, so dafs hier der Einflufs der verminderten Elektrizitätsmenge merklich wird. Als die Scheiben nach den aufgeführten Versuchen aus einander genommen wurden, fanden sich die durch die Entladungen verursachten Flecken gegen den Rand der Scheiben zusammengedrängt, nur wenige näherten sich dem Mittelpunkte, keiner kam ihm näher als bis auf 2 Linien. Ist die Unterbrechung im Schließungsdraht gröfser, als die Schlagweite der Elektrizität daselbst, so tritt natürlich keine Entladung ein; ein Fall, der bei den Scheiben nicht vorkam, wohl aber in den folgenden Versuchen, wo statt der Scheiben zwei Kugeln (die eine von 5^{'''},7, die andere von 4^{'''},4 Durchmesser) genommen wurden.

Die Kugeln

s.	q.	in Berühr.	1 ^{'''} , entf. Θ.
3	3	5,0	k. Entl.
	4	7,7	8,0
	5	11,2	10,0
	6	16,0	14,3
4	4	6,1	k. Entl.
	5	8,8	8,8
	6	12,5	11,3
	7	15,0	14,8
5	5	7,0	k. Entl.
	6	9,8	k. Entl.
	7	12,5	12,4
	8	15,3	15,3

Die

Die Entladung konnte hier erst eintreten, wenn die elektrische Dichtigkeit nicht geringer als 1,25 war, eine Zahl, die uns schon oben begegnet ist. Es folgt hieraus, daß die Schlagweite zwischen den kleinen Kugeln im Schließungsdraht nur wenig größer war, als die zwischen den Kugeln des Entladungsapparates; die Condensation der Elektrizität kann nur unbedeutend gewesen sein, da ihr der Erwärmung günstigster Effect darin besteht, den Verlust an Elektrizitätsmenge durch die vermehrte Geschwindigkeit gerade zu ersetzen. Es kann noch bemerkt werden, daß es gleichgültig ist, ob die Unterbrechung im Schließungsdraht vom Thermometer aus nach der innern oder äußern Belegung der Batterie zu lag. Wird die Unterbrechung durch Spitzen bewirkt, so findet die erwähnte merkwürdige Erscheinung nicht statt; die Erwärmung im Thermometer wird durch die Entfernung der Spitzen jedenfalls vermindert; als in einer Versuchsreihe die Spitzen bis auf 4''' von einander entfernt wurden, wobei die Entladung noch bei einer Dichtigkeit 1,20 eintrat, fielen alle beobachteten Erwärmungen bedeutend geringer aus, als wenn die Spitzen in Berührung waren. — Die successive Ueberführung der Elektrizität durch Spitzen und der Rückstand in der Batterie machen die hier überall bedeutende Verminderung der Erwärmung erklärlich.

Wir gehen jetzt zu den Versuchen über die Erwärmung bei erschwerter Entladung der Batterie fort. Es wurde eine kleine Unterbrechung im Schließungsbogen mittelst der erwähnten Scheiben oder Spitzen bewirkt und die Erwärmung des Drahtes im Thermometer beobachtet, je nachdem die Entladung nur durch die kurze Luftschicht, oder durch verschiedene Isolatoren zu gehen gezwungen war. Da die Unterbrechung 0'',2 betrug, so ist die Erwärmung bei der Entladung durch dieselbe nur wenig geringer, als wenn jene nicht vorhanden gewesen wäre.

Die Scheiben	$s=5$	$q=6$.	
Zwischen denselben:	Luftschicht		$\theta=9,6$
	ein Kartenblatt		6,0 7,0
	zwei Blätter		3,9 4,5
	dünnes Glimmerblatt	k. Entl.	
	$s=5$	$q=8$.	
	Luftschicht		$\theta=15,8$ 16,0
	ein Kartenblatt		11,6 11,7
	zwei Blätter mit zwischengel. Stanniol		9,5 9,8
	zwei Kartenblätter		8,5 7,4
	Glimmerblatt		7,4 6,2

Die Durchbohrung der zwischen die Scheiben gestellten Körper fand, mit Ausnahme des Glimmers, gegen den Rand der Scheiben statt; der Knall der Entladung war um so heftiger, je geringer die darauf folgende Erwärmung im Thermometer ausfiel.

Die Kugeln	$s=5$	$q=8$.	
Zwischen denselben:	Luft		$\theta=15,4$
	ein Kartenblatt		12,0
	zwei Blätter mit Stanniol		9,3
	zwei Kartenblätter		8,8
	Glimmerblatt		4,9
	dasselbe		4,5.

Endlich wurde der Versuch noch mit Spitzen angestellt, die ebenfalls 0",2 von einander entfernt standen.

	$s=5$	$q=8$.	
Luft			$\theta=15,1$
ein Kartenblatt			11,6
zwei Blätter			10,4

Glimmerblatt, verschiedene Stellen 6,3 4,0 5,7 3,2.

Die verschiedenen Werthe der Erwärmung, bei Zwischensetzung desselben gleichmäfsig dicken Glimmerblattes hängen mit andern Erscheinungen zusammen, die weiter unten zur Sprache gebracht werden.

Folgendes Resultat stellt sich aus diesen Versuchen klar heraus: Die elektrische Entladung bewirkt eine desto

geringere Erwärmung im Schließungsbogen, je bedeutender das Hinderniß war, welches überwunden werden mußte, ehe die Entladung eintreten konnte. Diese Consequenz ist wohl festzubalten zur klaren Einsicht in den Mechanismus der elektrischen Wirkungen überhaupt. Es ist hier kein Hinderniß vorhanden, das, wie es bei Einschaltung eines langen Leiters oder eines Halbleiters in den Schließungsbogen geschah, auf die Entladung, während der Dauer derselben, continuirlich verzögernd einwirkte, sondern ein Hinderniß, das die Entladung ganz unmöglich macht, so lange es besteht. Wird dieß Hinderniß überwunden, so muß es für die nachfolgende Entladung als nicht vorhanden betrachtet werden, und die nichtsdestoweniger eintretende Verminderung der Erwärmung zeigt, daß die angehäuften Elektricität bei Durchbrechung des Hindernisses selbst eine Veränderung erlitten hat, nach welcher sie weniger erwärmend wirken kann. Die Menge dieser Elektricität ist nicht in dem nöthigen Verhältniß verringert worden; das, nach der Stärke des Funkens beurtheilte, Residuum der Batterie schien bei allen Zwischensetzungen beinahe dasselbe zu seyn. Wir würden aber annehmen müssen, daß bei Einschaltung des Glimmers mehr als die Hälfte der Elektricität in der Batterie zurückgeblieben wäre, eine Menge, die sich der Beobachtung nicht hätte entziehen können. Wir sehen demnach den Grund der verminderten Erwärmung in der verringerten Geschwindigkeit der Entladung, und schliessen aus den beigebrachten Versuchen, daß ein Hinderniß, an einer Stelle des Schließungsbogens der elektrischen Entladung entgegengesetzt und von ihr überwunden, die Dauer der Entladung durch den ganzen übrigen Schließungsbogen verzögert.

Bedient man sich, wie es bei unsern Versuchen geschah, stets der möglichst geringen elektrischen Anhäufung, welche die Entladung erlaubt, so gelingt es sehr selten, den Glimmer an der Stelle zu durchbohren, wo

er den Schließungsdraht unterbricht. Fast immer geht die Elektrizität auf dem Glimmerblatte eine längere Strecke fort und durchbohrt es an einer Stelle, die gewöhnlich schon ersichtlich (durch Spaltung) eine geringere Continuität hat. Ist die Ansatzstelle der Elektrizität nicht allzuweit vom Rande des Glimmerblattes entfernt, so findet die Entladung auf dem Rande selbst statt. Die Erwärmung im Thermometer fällt desto geringer aus, je größer der Weg ist, den die Elektrizität auf der Glimmerfläche durchlaufen hat. Die folgenden Versuche wurden an einem Glimmerblatte angestellt, das nicht über 0",023 dick, vollkommen durchsichtig und an den angesetzten Stellen frei von Brüchen war.

Die Scheiben 0",2 entfernt $\frac{q}{s} = \frac{8}{5}$ $\Theta = 16,0$.

Entfernung der Ansatzstelle von der

Durchbohrungsstelle auf dem Glim-

mer

3" 5 $\frac{1}{2}$ 8 8 $\frac{2}{3}$ 9 $\frac{1}{4}$

Erwärmung im Thermometer

8,5 7,4 5,5 4,9 4,5

Die Spitzen 0",2 entfernt $\frac{q}{s} = \frac{8}{5}$ $\Theta = 15,1$.

Entfernung der Ansatzstelle von der

Durchbohrungsstelle

6 $\frac{1}{2}$ " 7 $\frac{1}{2}$ 12 13 $\frac{3}{4}$

Erwärmung im Thermometer

6,3 5,7 4,0 3,2.

Diese Versuche sind den obigen ganz analog, da eine längere Glimmerstrecke der Entladung ein größeres Hinderniß darbietet, als eine kürzere. Der stärkere Knall der Entladung entsprach auch hier stets der geringeren Erwärmung im Thermometer.

Die Spuren, welche die Elektrizität auf dem Glimmerblatte zurückläßt, sind ausnehmend regelmäsig und zierlich, wir wollen, der Unterscheidung wegen, zuerst die Spuren der Elektrizität auf einer Glaspfel beschreiben. Eine Glasplatte, 0",37 dick, sorgfältig gereinigt und erwärmt, so daß sie sich am Elektrometer nach allen Richtungen als vollkommen isolirend erwies, wurde

zwischen die Spitzen des Schließungsdrahtes gebracht, aus dem das Thermometer entfernt worden war. Die Elektrizitätsmenge 15 in vier Flaschen gesammelt, entlud sich über den Rand der Tafel, der $15\frac{1}{2}'''$ von der Ansatzstelle der Spitzen entfernt war, und hinterließ auf beiden Oberflächen Spuren von der Ansatzstelle bis zum Rande. Diese Spuren sind einfarbig matt, sie knirschen bei der Berührung mit einem glatten Körper, und haben unter der Lupe ganz das Ansehn des mit grobem Sande geritzten Glases. Prüft man die Tafel am Elektrometer, indem man die Ansatzstelle zwischen den Fingern faßt, so sieht man, daß das Glas in jenen Streifen sowohl, wie an vielen andern nicht markirten Stellen leitend geworden ist. Man kann alle diese leitenden Stellen sichtbar machen, wenn man die Glastafel anhaucht, wobei jene unbenetzt bleiben und mehr oder weniger zahlreiche Verästelungen bilden. Als die Tafel mit Salpetersäure gewaschen und wieder getrocknet war, zeigte sich die leitende Eigenschaft der Streifen unverändert. Wiederholte Versuche an ähnlichen Glasplatten gaben durchaus analoge Erscheinungen, nur waren die markirten Streifen nicht immer continuirlich und in der ganzen Ausdehnung gleich breit, sie zeigten Unterbrechungen, wo die Oberfläche des Glases mehr oder weniger sichtlich verletzt war.

Bei dem Glimmer ist das Ansehn der elektrischen Spuren ein ganz anderes. Von der Ansatzstelle geht auf beiden Oberflächen continuirlich und in gleicher Breite ein geschlängelter Streifen bis zur Durchbohrungsstelle hin, der im durchfallenden Lichte hellgrau gefärbt ist. Im schief auffallenden Lichte erscheint jeder Streifen als ein sehr zierliches gefärbtes Band. Dasselbe ist in allen Fällen, die ich beobachtet habe, von zwei scharf gezeichneten dunkeln Linien eingefast, auf welche eine helle glänzende Franse folgt. Der innere Theil des Bandes, der zwischen diesen hellen Fransen liegt, ist nicht immer gleich vollkommen ausgebildet und zeigt verwischte Zo-

nen von gelber, blauer, rother und grüner Färbung. In den deutlichsten Exemplaren folgt auf die helle Franse eine rothe, dann eine glänzend grüne; die Mitte des Bandes ist immer dunkel. Wir schliessen aus dieser Erscheinung, die an die Priestley'schen Ringe erinnert, dass die Elektricität bei ihrem Durchgange durch die Glimmermasse dieselbe auf sehr constante regelmässige Weise verändert und zwar von der Mitte des Bandes nach dem Rande in abnehmender Tiefe. Bei dem Glase scheint die Elektricität nur sprungweise in die Masse einzudringen und daselbst das Kali auszuschcheiden; dieß letztere läßt sich aus dem Umstande schliessen, dass die verletzten Stellen nach einiger Zeit viel sichtbarer werden, als sie gleich nach dem Versuche waren. Die angewandten Glimmerblätter wurden nach dem Versuche am Elektrometer geprüft und zeigten sich nach jeder Richtung als gute Isolatoren; dennoch erschienen sie bei dem Anhauen mit unzähligen netzförmigen Verzweigungen bedeckt, die nicht benetzt wurden und, wie oben bemerkt ist, die Stellen angaben, wo die Elektricität die Oberfläche berührt hat. In mehren Fällen erhielt ich so um die Ansatzstelle herum eine sehr schöne Lichtenberg'sche Figur, regelmässige Verästelungen von der Peripherie eines Kreises ausgehend. Weder in Hinsicht auf die Farbstreifen, noch auf die netzförmigen Figuren, fand zwischen den beiden Oberflächen der Glimmertafel ein wesentlicher Unterschied statt.

Wünscht man eine Glasplatte durch Elektricität zu durchbohren, so bedeckt man sie bekanntlich mit einer Oelschicht. Ich bestrich an einer der oben erwähnten Glasplatten eine Fläche mit Olivenöl, und brachte die Platte zwischen die Spitzen des Schließungsbogens. Die früher gebrauchte elektrische Anhäufung $\left(\frac{q}{s} = \frac{15}{4}\right)$ durchbohrte die Scheibe jedesmal an der Ansatzstelle, gleichgültig, ob die benetzte Fläche gegen die positive oder

negative Belegung der Batterie lag. In der durchbohrten Stelle war das Glas zermalmt, von ihr gingen ziemlich regelmässig Sprünge nach allen Seiten aus, aber von der oben beschriebenen Verletzung der Oberfläche war keine Spur vorhanden. Bei geringerer Anhäufung, als die genannte, fand keine Entladung statt. Ein Glimmerblatt, mit Oel bestrichen, erfuhr durch die elektrische Anhäufung, welche bei dem unbenetzten Blatte die Farbstreifen hervorbrachte, jedesmal eine Durchbohrung an der Ansatzstelle selbst; es fand sich dann ein unregelmässiges Loch mit verbrannten Rändern, und um dasselbe in geringer Ausdehnung eine Aufspaltung des Glimmers. Durch behutsame Verringerung der elektrischen Anhäufung erhielt ich indess mehrer Mal noch Entladung, und dann die Farbstreifen in ziemlicher Länge und Ausbildung nach dem Rande des Blattes oder einer früher durchbohrten Stelle zu. Da alle bei diesen Versuchen angewandten Zwischenlagen sorgsam gereinigt und erwärmt waren, so läst sich eine zufällige Ursache der Leitung auf dem Glimmerblatte nicht wohl annehmen; es scheint also, als ob eine elektrische Anhäufung, die nicht stark genug ist, die Blätter des Glimmers zu durchbohren, in der Ebene der Blätter eine Strecke weit fortgehen kann. Hiernach würde der Glimmer in der Ebene des vollkommenen Blätterdurchganges der Elektrizität ein geringeres Hinderniß entgegensetzen, als in der Ebene winkelrecht darauf, welches bei der verschiedenen Härte des Glimmers in diesen beiden Richtungen nicht unwahrscheinlich ist.

Im Allgemeinen sind, wie bemerkt, die elektrischen Spuren auf dem Glase den Farbstreifen des Glimmers durchaus unähnlich, es giebt indess Glassorten, für welche dieß nicht gilt. Es werden dieß, wie man voraus sieht, Glasarten seyn, die entweder zufällig, oder durch künstliche Behandlung an ihrer Oberfläche die Elektrizität leiten. Ich besaß Glasplatten, 0", 41 dick, welche, gut gereinigt

und lange Zeit erwärmt, das Elektrometer fast so schnell wie Metall entladen; nur wenn sie eine Temperatur von ungefähr 40° R. hatten, fingen sie an isolirend zu werden. Auf diesen Platten lassen sich die elektrischen Farbenstreifen darstellen. Wendet man eine zu geringe Ladung an, so geht die Entladung langsam und zischend über die Glasfläche von statten; bei der Elektrizitätsmenge 15, die in vier Flaschen gesammelt war, fand die explosive Entladung ohne Durchbohrung der Platte statt und bildete Farbenstreifen von mehr als 1 Zoll Länge bis zum Rande der Platte. Diese Streifen sind breiter als die früher beschriebenen, auch ist die Folge der Farben hier eine andere; unter der Lupe zeigen sich indess die einzelnen Fransen weniger distinct in Zeichnung und Färbung. Selbst durch heisse Salpetersäure werden diese Streifen nicht merklich verändert.

VI. *Diffusionsversuch.*

Um die Erscheinungen der Diffusion (Ann. Bd. XXVIII S. 331) recht augenfällig zu zeigen, nimmt Hr. Draper, Prof. am *Hampden Sidney College* in Virginien, ein Zwei-Unzen-Glas mit weiter Mündung, streicht mit dem Finger über diese Mündung eine dicke Seifenlösung, so daß dieselbe in einer dünnen Schicht das Glas verschließt, und stellt nun eine Flasche mit Stickgasoxydul darüber. Nach wenigen Augenblicken verliert die zähe Schicht ihre Horizontalität, wird convex und bildet nach einer oder zwei Minuten eine Kugel von zwei Zoll Durchmesser mit glänzenden Regenbogenfarben. — (*Phil. Mag. Ser. III. Vol. XI. p. 559.*)

VII. *Beobachtungen über das elektromotorische Verhalten einiger Metallhyperoxyde, des Platins und des passiven Eisens;*

von C. F. Schönbein.

Es ist schon ziemlich lang bekannt, daß Manganhyperoxyd in elektromotorischer Beziehung zum Platin sich negativ verhält; welcher Umstand auch die Vertheidiger der Contacthypothese veranlaßt hat, jenes Oxyd an das negative Ende ihrer sogenannten Spannungsreihe zu stellen. Hr. Munck af Rosenschöld machte indessen vor mehreren Jahren einige Versuche bekannt, aus welchen hervorgeht, daß das braune Hyperoxyd des Bleies dasjenige des Mangans in dieser Hinsicht noch übertrifft; und ich selbst habe vor einiger Zeit durch die *Annalen* (No. 5. 1837) Beobachtungen veröffentlicht, welche darthun, daß jenes Hyperoxyd mit Eisen ein höchst wirksames voltaisches Paar bildet, in welchem das Metall das sogenannte positive Element ausmacht. Daß das fragliche Verhalten dieser Substanzen für die Theorie der Säule von sehr großer Wichtigkeit ist, leuchtet von selbst ein, geht aber namentlich auch daraus hervor, daß dasselbe Gegenstand mancher Erörterungen und vielfachen Streites bei den Verfechtern entgegengesetzter Hypothesen über den Quell der Elektrizität (in hydroelektrischen Ketten und Säulen) geworden ist. Die Voltaisten sehen in dem elektromotorischen Verhalten der genannten Hyperoxyde einen der sprechendsten Beweise für die Richtigkeit der Contacthypothese; während die Vertheidiger der chemischen Theorie dasselbe nur als eine Bestätigung der von ihnen aufgestellten Hauptregel be-

trachten. So namentlich de la Rive, welcher das Positivwerden des Platins durch die Berührung mit Manganhypoxyd daraus zu erklären sucht, daß er annimmt, letztere Substanz werde desoxydirt und in Protoxydhydrat verwandelt. Es ist nun keinesweges meine Absicht, hier in die Streitfrage direct einzutreten und über die dem wissenschaftlichen Publikum bereits vorliegenden und auf den fraglichen Gegenstand sich beziehenden Thatsachen mich auszulassen. Ich glaube der Wissenschaft einen bessern Dienst zu leisten, wenn ich mich darauf beschränke, diejenigen Resultate meiner eigenen Untersuchungen mitzutheilen, welche auf das voltaische Verhalten des Silberhypoxyses, Bleihypoxyses, des Platins und des passiven Eisens Bezug haben. Meines Dafürhaltens sind dieselben von der Art, daß sie einige Beachtung von Seite Derer verdienen, welche sich für die Theorie der Säule interessiren.

In meinem schon weiter oben angeführten Aufsätze habe ich der Thatsache erwähnt, daß das mit einem Eisendrahte verbundene Bleihypoxyd nach und nach verschwinde, wenn beide Substanzen gleichzeitig in Salpetersäure eintauchen, und aus diesem Umstande die Folgerung gezogen, daß das Verschwinden der genannten Substanz durch einen schwachen Strom bewirkt werde, insofern letzterer nämlich Wasser zersetze, der ausgeschiedene Wasserstoff das negative Bleihypoxyd zu Protoxyd reducire, und dieses sich in Salpetersäure auflöse. Da nun meinen Erfahrungen zufolge das Eisen unter den angegebenen Umständen passiv ist, und somit der fragliche Strom in der Oxydation dieses Metalles seinen Ursprung nicht nehmen kann; überdiß auch nicht leicht einzusehen ist, welche chemische Veränderungen stattfinden möchten, wenn Salpetersäure, Bleihypoxyd und passives Eisen mit einander in Berührung stehen; so habe ich bereits in den Annalen auf das Sonderbare der in Rede stehenden Stromwirkung hingewiesen, und die Wich-

tigkeit, welche diese Thatsache für die Theorie der Säule hat, dort angedeutet.

Ob es nun gleich als ein ausgemachter Erfahrungssatz betrachtet werden darf, daß passives Eisen auch nicht spurenweise von der Salpetersäure oxydirt wird, und in dieser Beziehung ganz wie Platin oder ein edles Metall sich verhält; so wollte ich, um aufser allen Zweifel zu stellen, daß die Existenz des fraglichen Stroms von jeder Oxydation völlig unabhängig sey, das passive Eisen gänzlich aus dem Spiele lassen und den Versuch mit Platin anstellen, einem Metalle, dessen Oxydationsunfähigkeit in Salpetersäure von allen Chemikern anerkannt ist. Zu diesem Behufe überzog ich das eine Ende eines Platindrahts mit einer Schicht Bleihyperoxydes, indem ich jenes einige Zeit als positiven Pol einer Säule in Bleizuckerlösung eintauchen liefs. Nach Abtrennung des Drahtes von der Säule wurde derselbe so lange mit Wasser gespült, bis ich überzeugt seyn konnte, daß ihm auch keine Spur von freier Essigsäure oder Bleisalz mehr anhängte. Nun tauchte ich das mit Bleihyperoxyd überzogene Ende des Platindrahtes in chemisch reine Salpetersäure von gewöhnlichem Concentrationsgrade, und brachte dessen anderes freies Ende in Berührung mit dem einen Ende des Galvanometerdrahts. Verband man nun die Säure, vermittelt eines zweiten, von allen ihm möglicher Weise anhängenden fremdartigen Substanzen durch Behandlung mit Säuren und Glühen gereinigten, Platindrahts, mit dem andern Ende des Galvanometerdrahts; so wurde die Nadel heftig bewegt, und zwar war deren Ablekung von der Art, daß sie einen Strom anzeigte, der von dem zweiten Platindrahte durch die Säure zu dem Bleihyperoxyde ging. Es verhielt sich demnach jener als positiv, dieses als negativ. Auch muß noch bemerkt werden, daß der Strom nicht bloß ein augenblicklicher war, sondern ein dauernder. Bildete das Bleihyperoxyd eine sehr dünne Schicht, so dünn z. B.,

dafs sie mit den Nobili'schen Farben irisirte, so verschwand dieselbe nach Schliessung der Kette sehr schnell in der Salpetersäure.

Alle diese Erscheinungen fanden statt, mochte die bei dem Versuche gebrauchte Säure sehr concentrirt oder stark mit Wasser verdünnt seyn. Gebrauchte man anstatt der Salpetersäure eine wässrige Auflösung schwefelsauren Kupferoxydes, so erhielt ich Resultate, vollkommen gleich denen, von welchen so eben die Rede gewesen ist; namentlich verschwand auch das Bleihyperoxyd von dem Platindrahte, wobei ich aber doch bemerken mufs, dafs auf demselben ein weifser Ueberzug zurückblieb, der wahrscheinlich nichts anderes als schwefelsaures Bleiprotoxyd ist.

Wurde ein zusammengebacknes Stück braunen Bleihyperoxydes, das auf dem gewöhnlichen chemischen Wege (durch Behandlung des rothen Bleioxydes mit Salpetersäure) bereitet worden war, in chemisch reine Salpetersäure oder in eine Kupfervitriollösung gebracht, und wurden zwei Platindrähte, welche mit den Enden des Galvanometerdrahtes in Verbindung standen, in eine der erwähnten Flüssigkeiten so eingeführt, dafs nur der eine Platindraht das Bleihyperoxyd berührte, so trat immer ein continuirlicher Strom auf, dessen Richtung diejenige war, welche die vorhin besprochenen Ströme hatten.

Versuche, ganz gleich den bereits erwähnten, wurden angestellt mit einem Platindrahte, von welchem eins seiner Enden mit Silberhyperoxyd überzogen war. Die Verbindung beider Substanzen bewerkstelligte ich ebenfalls dadurch, dafs ich Platin als positiven Pol einer schwachen Säule in eine verdünnte wässrige Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einige Minuten lang eintauchen liess. Die aus diesen Versuchen erhaltenen Resultate standen wieder im vollkommensten Einklang mit den weiter oben angeführten, d. h. es verhielt sich das Silberhyperoxyd zum Platin, wie negativ zu positiv; nur

schien mir der unter den zuletzt erwähnten Umständen auftretende Strom stärker zu seyn, als dies die Ströme der vorigen Fälle waren.

Wendete ich einen Eisendraht an, von dem eines seiner Enden entweder mit Blei- oder mit Silberhyperoxyd bedeckt war, so erhielt ich ein Resultat ganz gleich dem, welches ein mit diesen Substanzen überzogener Platindraht lieferte, mochte das Metall, welches die Kette schloß, passives Eisen oder Platin seyn. Hieraus ergibt sich, daß auch das passive Eisen zu den genannten Hyperoxyden positiv sich verhält.

Um das elektromotorische Verhalten des Silberhyperoxydes zu dem braunen Bleioxyde auszumitteln, brachte ich die zwei Enden zweier Platindrähte, welche erstere, das eine mit Bleihyperoxyd, das andere mit Silberhyperoxyd bedeckt waren, in Salpetersäure oder in Kupfervitriollösung, und verband die beiden freien Enden der besagten Platindrähte mit den Extremitäten des Galvanometerdrahtes. Es trat unter diesen Umständen eine starke Abweichung der Nadel ein, die von der Art war, daß sie die Negativität des Silberhyperoxydes, oder das Positivseyn des Bleihyperoxydes anzeigte.

Läßt man das mit Blei- oder Silberhyperoxyd bedeckte Ende eines Eisendrahtes in Salpetersäure oder in Kupfervitriollösung eintauchen, ebenso das mit der gleichen Substanz überzogene Ende eines Platindrahtes, und verbindet man die freien Enden dieser Drähte mit dem Galvanometer, so ergibt sich aus der Richtung, nach welcher die Nadel unter den angegebenen Umständen abweicht, daß das Eisendrahthyperoxydende zu dem gleich beschaffenen Platindrahtende sich positiv verhält.

Diese ganz sonderbare Thatsache hängt unstreitig mit der folgenden zusammen. Gemäß den Beobachtungen Faraday's und meinen eigenen wird die Nadel des Galvanometers nicht afficirt, wenn dessen Drahtenden verbunden werden, einerseits mit Platin, andererseits mit

passivem Eisen, und beide letzteren Metalle eintauchen entweder in Salpetersäure oder in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Ein solches Resultat erhält man mit Galvanometern, die schon ziemlich schwache Ströme anzeigen. Bedient man sich aber bei dem fraglichen Versuche eines möglichst empfindlichen Multipliers, so zeigt derselbe einen Strom an, der vom passiven Eisen durch die Flüssigkeit zum Platin geht; mit andern Worten, daß jenes Metall zu diesem sich positiv verhält.

Ich habe mir vor Kurzem vom Herrn Mechaniker Bopp, aus Eßlingen im Württembergischen, ein Galvanometer verfertigen lassen, das zwei Tausend Drahtwindungen hat und mit einer astatischen an einem einfachen Seidenfaden aufgehängenen Nadel versehen ist. Dieses Instrument, welches, wie man sich leicht denken kann, eine ganz außerordentlich große Empfindlichkeit für strömende Elektrizität besitzt, diente mir bei allen Versuchen, von denen in diesem Aufsätze die Rede ist, und mit ihm habe ich auch die eben erwähnte und in theoretischer Hinsicht so interessante Beobachtung gemacht, daß passives Eisen, das mit Platin voltaisch combinirt ist und in Salpetersäure eingetaucht, einen continuirlichen Strom erzeugt, zu welchem ersteres Metall als Anode sich verhält. Noch muß ich die Bemerkung beifügen, daß die bei den letzten Versuchen angewendete Säure sehr verschiedene Concentrationsgrade hatte, von 1,3 bis 1,5, und nichtsdestoweniger in allen Fällen die gleichen Resultate erhalten wurden. Bei Anwendung einer Säure von 1,4 wurde die Nadel um etwa 90° abgelenkt. Ob nun gleich bei der überaus großen Empfindlichkeit meines Galvanometers diese bedeutende Abweichung doch nur einen äußerst schwachen Strom andeutet, so hat deß ungeachtet die Thatsache für die Theorie des Galvanismus seine sehr große Wichtigkeit, und indem ich hier das fragliche Factum bekannt mache, will ich damit die in meinem

Werkchen: „Ueber das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff,” und anderwärts über diesen Gegenstand gemachten Angaben, wie auch die hierher gehörigen von Faraday berichtigt wissen.

Fassen wir nun die bis jetzt besprochenen That-sachen zusammen, so ergiebt sich aus denselben als all-gemeines Resultat, daß Silberhyperoxyd, Bleihyperoxyd, Platin und passives Eisen in elektromotorischer Hinsicht so zu einander sich verhalten, daß immer die voranste-hende der genannten Substanzen in Beziehung auf die folgende negativ ist, und zwar unter Umständen, wo keine wahrnehmbaren chemischen Reactionen stattfinden.

Gehen wir nun zur theoretischen Erörterung dieser Ergebnisse über. Es ist eine von allen Chemikern aner-kannte Thatsache, daß chemisch reine Salpetersäure we-der auf das Platin, noch auf das Bleihyperoxyd irgend eine Art von chemischer Wirkung ausübt. Werden nun diese drei Körper mit einander zu einer geschlossenen Säule verbunden, so sollte man, gemäß der chemischen Theorie über den Ursprung der voltaischen Elektricität (in hydroelektrischen Ketten), so wie jene, namentlich von Faraday und de la Rive, in neuester Zeit auf-gestellt worden ist, erwarten, daß unter den eben in Rede stehenden Umständen durchaus kein Strom ent-stehe. Da aber, wie wir gesehen haben, nichtsdestowe-niger ein solcher auftritt, so scheint diese Thatsache zu beweisen, als ob in dem angegebenen Falle das elek-trische Gleichgewicht gestört werde, gänzlich unabhän-gig von jeder chemischen Wechselwirkung der die Kette constituirenden Materien; mit andern Worten: daß der Contact heterogener Substanzen die Quelle des fragli-chen Stromes sey.

Ganz die gleichen Folgerungen scheinen auch alle die übrigen weiter oben angeführten Thatsachen zuzu-lassen; denn so viel mir bekannt ist, hat bis jetzt noch kein Chemiker irgend eine chemische Wechselwirkung

zwischen Platin, Kupfervitriollösung, Bleihyperoxyd und Silberhyperoxyd nachgewiesen. In Bezug auf letztere Substanz und Salpetersäure weiß man allerdings, daß diese jene auflöst, welches Verhalten ich auch bei meinem nächsten Versuche beobachtet habe. Daß sich passives Eisen in Salpetersäure nicht oxydirt, ist von mir schon vor einiger Zeit dargethan worden.

Wollen wir vorerst wieder zur Betrachtung unserer aus Platin, Bleihyperoxyd und Salpetersäure bestehenden Kette zurückkehren und untersuchen, ob der in ihr kreisende Strom wirklich zum Nachtheil der chemischen Theorie und zu Gunsten der Contacthypothese spreche. Wie auffallend dies auch erscheinen mag, so will ich doch gleich mit der Behauptung beginnen, daß das in Rede stehende Factum durchaus nicht im Widerspruche mit derjenigen Ansicht steht, welche die strömende Electricität in hydroelektrischen Ketten von einer chemischen Ursache ableitet. Um aber eine solche Behauptung zu rechtfertigen, muß ich zunächst über dasjenige mich erklären, was ich unter chemischer Thätigkeit verstehe. Gewöhnlich sagt man, Stoffe, welche in inniger Berührung stehen, wirken nicht chemisch auf einander, entweder wenn sie nicht eine bestimmte unterscheidbare Verbindung mit einander eingehen, oder wenn, falls wir es mit zusammengesetzten Materien zu thun haben, die eine nicht unter dem Einflusse der andern zerlegt wird; überhaupt, wenn die Berührung der Substanzen keine qualitative Veränderungen derselben nach sich zieht. Man behauptet also z. B., das Bleihyperoxyd und die Salpetersäure wirken nicht chemisch auf einander, weil ihre gegenseitige Berührung weder zur Bildung einer neuen Substanz, noch zu irgend einer Zersetzung Veranlassung giebt. Würden wir aber, indem wir ein solches Urtheil fällen, sagen wollen, daß die zwei fraglichen Materien durchaus gar keine chemische Action bei ihrer Berührung aufeinander ausübten, daß sie sich absolut unthätig gegen ein-

einander verhielten, so würden wir etwas behaupten, nicht nur wozu wir durchaus kein Recht hätten, sondern etwas, was höchst unwahrscheinlich wäre und mit aller Analogie im Widerspruche stände. Es läßt sich wohl als chemisches Axiom der Grundsatz aufstellen, dafs, so oft verschiedenartige Materien in Contact gerathen, auch zwischen denselben chemische, je nach der Beschaffenheit der sich berührenden Körper, mehr oder weniger intensive Anziehungskräfte in's Spiel kommen; mögen letztere irgend eine chemische Verbindung oder Trennung veranlassen oder nicht. Ja wir müssen sogar in den Fällen, wo ein chemisches Resultat wirklich erzielt wird, annehmen, dafs, bevor dasselbe statt hat, das Spiel der chemischen Ziehkkräfte bereits begonnen habe; dafs dem actuellen ein potentieller chemischer Prozeß vorausgegangen sey, da ersterer nur eine Wirkung des letztern ist.

Wählen wir zur Präcisirung des ausgesprochenen Gedankens als Beispiel: Zink, Wasser und Schwefelsäure, die in gegenseitiger Berührung stehen sollen. Ohne Zweifel übt schon der Sauerstoff des Wassers eine anziehende Wirkung gegen das Zink aus, ohne hierzu die Beihülfe der Schwefelsäure nöthig zu haben; auch müssen wir wohl annehmen, dafs diese Säure eine Anziehung äufßere gegen Sauerstoff und Zink, ehe sich beide letztere in der Wirklichkeit zu Oxyd vereinigt haben. — Diese chemischen Anziehungsthätigkeiten müssen nun als die eigentlichen elektromotorischen Kräfte betrachtet werden, und sie sind es, welche das elektrische Gleichgewicht stören, ehe die wirkliche Oxydation des Zinks erfolgt. Versteht sich von selbst, dafs die Entbindung der Elektrizität auch während des Acts der Verbindung des Metalles mit dem Sauerstoff fort dauert.

Was nun die Wirkung der Salpetersäure und des Bleihyperoxyds auf einander betrifft, so nehmen wir wohl nichts Ungewöhnliches an, wenn wir z. B. sagen, erstere suche sich mit dem Bleiprotoxyd zu verbinden und das

zweite Mischungsgewicht Sauerstoff von dem Superoxyd abzutrennen. Wenn nun in der Wirklichkeit dieser Zersetzungstendenz auch keine Folge geleistet wird, wenn Salpetersäure Salpetersäure, Bleihyperoxyd Bleihyperoxyd bleibt, so ist besagte Tendenz deswegen nicht ein Nichts, sondern eine wirklich ausgeübte chemische Thätigkeit, die reelle Aeußerung einer Kraft. Wie ich bereits schon vorhin bemerkt habe, muß man nun eben dieser Thätigkeit das Vermögen zuschreiben, Elektrizität in Form eines Stroms in Bewegung zu setzen, welcher letztere, bekannten Gesetzen zufolge, eine solche Richtung haben muß, daß zu demselben das zur Desoxydation tendirende Bleihyperoxyd als Kathode sich verhalten muß, falls man nämlich dem Strome Gelegenheit zum Kreisen giebt. In Folge dieses Stromes, der aber wohl bemerkt an und für sich ein schwacher ist, wird Wasser zersetzt und der an dem negativen Hyperoxyd auftretende Wasserstoff zur wirklichen Desoxydation jener Substanz verwendet, welcher Umstand natürlich die ursprüngliche Intensität des Stromes noch steigert.

Das negative Verhalten des Silberhyperoxydes zu dem Bleihyperoxyd erklärt sich nach den vorausgegangenen Bemerkungen aus der ungleich starken zersetzenden Wirkung, welche die Salpetersäure auf die beiden Superoxyde ausübt; denn man darf wohl annehmen, daß das zweite Mischungsgewicht Sauerstoff an das Silber weniger innig gebunden ist, als das zweite Mischungsgewicht des gleichen Elements an das Blei; oder, was das Gleiche ist, daß die Tendenz der Salpetersäure, den überschüssigen Sauerstoff aus dem Silberhyperoxyd abzuscheiden, größer ist, als diejenige, welche das Bleihyperoxyd zu zerlegen sucht. Wird diese Voraussetzung als richtig zugestanden, so folgt auch aus einer solchen Annahme, daß der auf Seite des erstern Hyperoxydes erregte Strom größer ist, als der von dem braunen Bleioxyde hervorbrachte, und wir haben demnach in dem oben ange-

führten Versuche, in welchem beide Hyperoxyde mit der Salpetersäure die Kette bilden, den erhaltenen Strom nur als die Differenz der an beiden Hyperoxyden erzeugten und in entgegengesetzten Richtungen sich bewegend Ströme zu betrachten.

Außer den chemischen Thätigkeiten, welche wir, als zwischen der Salpetersäure und irgend einem der Hyperoxyde stattfindend, angenommen haben, können wir noch eine weitere anführen, diejenige nämlich, welche zwischen dem Wasser und dem Hyperoxyde sich äufsert. Und diese Thätigkeit selbst kann von zweierlei Art seyn. Erstens tendirt das Wasser, mit dem Protoxyde des Bleies oder Silbers zu einem Hydrat sich zu verbinden, und dadurch einen Theil des Sauerstoffes von dem Hyperoxyd abzutrennen. Diese Zersetzungstendenz ist aber offenbar von der Art, dafs sie die Elektricität nach eben der Richtung in Bewegung setzt, nach welcher die chemische Wirkung der Salpetersäure auf das Hyperoxyd den Strom lenkt. Zweitens hat das Wasser das Bestreben, noch mit einem zweiten Mischungsgewicht Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd sich zu verbinden, ein Bestreben, das aus bekannten Gründen durch die Anwesenheit der Salpetersäure noch gesteigert wird. Wie man leicht einsieht, mufs auch diese Art chemischer Anziehung elektromotorisch wirken und zu einem Strome Anlafs geben, für welchen die Hyperoxyde ebenfalls die Kathode sind. Dafs in der That Wasser allein einen Strom erregt, wenn in dasselbe ein mit Blei- oder Silberhyperoxyd voltaisch combinirter Platindraht gebracht wird, läfst sich mittelst eines sehr empfindlichen Galvanometers nachweisen; welche Thatsache wohl als Beweis für die Richtigkeit der Annahme betrachtet werden kann, dafs das Wasser eine chemische Wirkung auf die besagten Hyperoxyde ausübt in dem vorhin bezeichneten Sinne.

Aber wie erklären sich nun die Stromerscheinungen, welche eintreten, wenn man anstatt der Salpetersäure

eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd anwendet? Ganz auf dieselbe Weise, wie diejenigen, von denen eben die Rede gewesen. Die in dem Salze enthaltene Schwefelsäure ist dadurch, daß sie dort an Kupferoxyd gebunden, keinesweges als chemisch todt in Beziehung auf die Hyperoxyde anzusehen, immer wird sie noch aus den letzteren Sauerstoff abzutrennen und mit dem Protoxyd sich zu verbinden suchen. Auch das Wasser in der Auflösung wird seinerseits durch die vorhin angedeuteten chemischen Anziehungs- und Zersetzungstendenzen gegen die Hyperoxyde thätig seyn, und dadurch zu einer Elektricitätsbewegung in der angeführten Richtung mit der Schwefelsäure concurriren. Der einzige Unterschied zwischen beiden Fällen wird nur der seyn, daß bei Anwendung von Salpetersäure die eintretenden Ströme etwas intensiver sind, als diejenigen, welche man vermittelt der Kupfersalzlösung erhält. Genauere Messungen habe ich mit den fraglichen Strömen noch nicht angestellt; es schien mir aber, daß unter übrigens gleichen Umständen die Nadel immer am stärksten abgelenkt wurde, wenn man bei dem Versuche Salpetersäure anwendete.

Um nun auch noch ein Wort über das elektromotorische Verhalten des passiven Eisens zu sagen, so wird sich dasselbe aus den voranstehenden Bemerkungen einfach und ohne allen Zwang erklären lassen. Wenn nämlich das passive Eisen, umgeben von Salpetersäure, auch nicht mehr im Stande ist, letzterer Sauerstoff zu entziehen und sich wirklich zu oxydiren, so ist damit die chemische Anziehungskraft dieses Metalles noch nicht absolut aufgehoben; das passive Eisen bestrebt sich fortwährend, obwohl vergeblich, mit dem Sauerstoff der Säure, wie auch mit dem des Wassers in Verbindung zu treten; und eben in diesen chemischen Tendenzen des Metalles liegt nun auch, wie in den früheren Fällen, der Grund, weshalb

dasselbe in Beziehung auf das Platin positiv ist und einen Strom von der angegebenen Richtung erregt.

Ob ich nun gleich nicht in Abrede stellen will, daß die bisher besprochenen Thatsachen als Argument zu Gunsten der gewöhnlichen Contacthypothese gebraucht werden können, so hat meines Bedünkens die von mir aufgestellte chemische Ansicht nicht nur den Vortheil, daß sie die fraglichen Stromerscheinungen wenigstens eben so gut erklärt, als die Berührungstheorie, sondern jene hat vor dieser namentlich auch das Verdienst zum Voraus, daß sie zur Erklärung der strömenden Elektrizität nicht der Annahme einer neuen Kraft, der elektromotorischen, der voltaischen, nöthig hat. Hierzu kommt noch, daß die Gesamtsumme der bis jetzt beobachteten voltaischen Erscheinungen durch die chemische Theorie viel einfacher und ungezwungener sich erklären läßt, als durch die Contacthypothese, ja daß gewisse Thatsachen nur durch jene begreiflich werden, während dieselben geradezu im Widerspruche mit dieser stehen.

Wenn man mich nun aber frage, auf welche Weise denn durch eine chemische Thätigkeit das elektrische Gleichgewicht der Körper gestört werde, so weiß ich hierauf eben so wenig zu antworten, als dieß der Voltaist zu thun im Stande ist, wenn man von ihm zu wissen verlangt, wie denn seine elektromotorische Kraft die elektrischen Gegensätze hervorrufe. — Auch in diesem Punkte steht demnach die chemische Theorie im Vergleich mit ihrer Nebenbuhlerin in keinerlei Art von Nachtheil, und wie wenig wir auch noch von dem wissen, was ein voltaischer Strom, was Elektrizität überhaupt ist, und auf welche Weise dieses geheimnißvolle Agens zur Thätigkeit erregt wird; jedenfalls kann ich mir viel leichter vorstellen, wie elektrische Erscheinungen durch chemische Molecular-Thätigkeiten hervorgerufen werden, als es mir möglich ist zu denken, wie die elektromotorische Kraft der Voltaisten Körper elektrisch polarisire.

Bei einer näheren Vergleichung der in dem Vorhergehenden von mir aufgestellten chemischen Theorie über den Quell der voltaischen Elektricität mit den, von Faraday, de la Rive und Andern, geltend gemachten Ansichten, wird man finden, dafs ich in Bezug auf die elektromotorischen Effecte der chemischen Anziehungskräfte weiter gehe, als die erwähnten Naturforscher. Denn diese, wenn ich anders ihre Behauptungen richtig verstanden habe, betrachten nur die mit einem materiellen Erfolg begleitete, zwischen verschiedenartigen Materien stattfindende, chemische Thätigkeit als fähig, Elektricität in Bewegung zu setzen; die Thätigkeit also, welche z. B. die wirkliche Verbindung eines Metalles mit Sauerstoff zum Resultate hat. Ich hingegen behaupte, dafs schon die blofse Tendenz zweier Körper, sich zu verbinden, deren elektrisches Gleichgewicht stört, wenn auch keine wirkliche Vereinigung derselben erfolgt. Allerdings nehme ich zu gleicher Zeit an, und die Erfahrung rechtfertigt diese Annahme, dafs ein Strom, der in Folge einer wirklichen Verbindung zweier Stoffe entsteht, unendlich stärker und gröfser ist, als derjenige, der nur durch die Tendenz der gleichen Materien nach Vereinigung hervorgerufen wird.

Indem ich nun mit Faraday die Ansicht theile, dafs chemische Affinität und elektrischer Strom nur verschiedene Thätigkeitsformen einer und eben derselben Kraft sind, oder wenn man lieber will, dafs dasjenige, was die Physiker Strom nennen, nur die Fernwirkung einer chemischen Anziehungsthätigkeit ist, welche an bestimmten Punkten einer geschlossenen hydroelektrischen Kette stattfindet; so sehe ich in dem Galvanometer ein Werkzeug, das bei gehöriger Empfindlichkeit uns in der Ablenkung der mit ihm verbundenen Magnetsnadel Kunde giebt von dem leisesten Spiele chemischer Kräfte, das uns Affinitätsanziehungen wahrnehmbar macht, die aller sinnlicher Anschauung entgehen.

In dieser Beziehung dürften wir daher das genannte Instrument wohl mit dem Namen eines chemischen Mikroskops belegen. Wie nun in diesem Augenblick durch die sinnreichen Untersuchungen Biot's eine Bahn gebrochen wird, aus gewissen Polarisationserscheinungen des Lichtes die delikatesten chemischen Vorgänge zu erkennen, welche unter gegebenen Umständen in sich berührenden flüssigen und durchsichtigen Materien stattfinden; so dürften wir auch erwarten, daßs vermittelt eines bis zur möglichst großen Empfindlichkeit gebrachten Galvanometers chemische Molekularthätigkeiten nachgewiesen werden können, welche bis jetzt, ihrer überaus großen Feinheit wegen, aller Beobachtung entgangen sind. Bei geeignetem Gebrauche dieses unschätzbaren wissenschaftlichen Instruments darf daher die Chemie, welche, ungeachtet ihrer täglichen thatsächlichen Fortschritte, jetzt doch mehr als je, Behufs ihrer wissenschaftlichen Förderung, der Beihülfe der Physiker bedarf, ich sage, daßs bei einem einsichtsvollen Gebrauche des Galvanometers die Chemie bedeutender Erweiterungen sich gewärtigen darf. Im Interesse dieser Wissenschaft ist nur zu wünschen, daßs Forschungen der angedeuteten Art von recht Vielen angestellt werden möchten; auf eine reiche Ausbeute an neuen Thatsachen können wir, wie gesagt, sicher rechnen.

Basel, den 27sten December 1837.

VIII. *Notiz über die Passivität des Eisens;*
von C. F. Schönbein.

Ich habe vor einiger Zeit in den Annalen der interessanten Thatsache erwähnt, daßs das Eisen als positiver Pol einer Säule functionirend gegen eine Auflösung von

Bleizucker gerade so sich verhalte, wie Platin, das sich unter den gleichen Umständen befindet, d. h. dafs jenes Metall wie dieses an sich die Bildung des Bleihyperoxydes gestattet. Zu gleicher Zeit habe ich gezeigt, dafs dieses Verhalten des Eisens auf dem nämlichen Grunde beruhet, weshalb das fragliche Metall in gegebenen Fällen passiv gegen die Salpetersäure wird, und an sich die Entwicklung des durch einen Strom aus einem Elektrolyten abgeschiedenen Sauerstoffs, wie Gold und Platin, zuläfst. Bei den Untersuchungen, von denen in dem vorhergehenden Aufsatze die Rede gewesen, hatte ich Gelegenheit zu bemerken, dafs das Eisen gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ähnlich sich verhält, wie gegen Bleizuckerlösung. Es ist eine bekannte Thatsache, dafs an einem Platin- oder Golddrahte, der als positiver Pol einer Säule in erstgenannte Salzlösung eintaucht, Silberhyperoxyd sich bildet. Ich habe nun gefunden, dafs auch am Eisen die Bildung dieser Substanz stattfindet, und, wie dieses Metall mit Bleihyperoxyd voltaisch combinirt, passiv gegen Salpetersäure von jedem Concentrationsgrade und gegen eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd sich verhält; so auch das Eisen, welches mit Silberhyperoxyd verbunden ist. Beide letztere Substanzen bilden das kräftigste voltaische Element, welches wir bis jetzt kennen. Ich behalte mir vor, in einem spätern Aufsatze umständlicher die voltaischen Erscheinungen zu besprechen, zu welchen das Silberhyperoxyd unter gegebenen Bedingungen Veranlassung giebt.

IX. *Beitrag zur näheren Kenntniss der Yttererde und deren Verbindungen; von Berlin.*

(*Kongl. Vetensk. Acad. Hand. f. 1835. p. 209.*)

Man ist bis jetzt ungewiss gewesen, ob die reine Yttererde weiss oder farbig sey. Sie wird zwar niemals vollkommen weiss erhalten, allein man hatte doch Grund, die gelbliche Farbe, mit der sie behaftet erscheint, den Stoffen zuzuschreiben, welche sie begleiten, und nur sehr schwer ganz von ihr zu trennen sind. Diese Stoffe sind Mangan und Cerium, welche sich beim Glühen oxydiren. Um mehr Licht hierüber zu bekommen, habe ich die Yttererde erst nach den schon bekannten Methoden, und sodann nach der weiterhin beschriebenen gereinigt; allein dennoch habe ich sie nicht anders als mit einer schwach gelblichen Farbe erhalten, obwohl dieselbe Yttererde ein farbloses Salz mit Essigsäure gab und sich ohne Rückstand in kohlensaurem Ammoniak löste. Da man annimmt, und mit Recht, die rosenrothe Farbe des essigsauren Salzes rühre von Mangan oder Cerium her, und da diese Stoffe, wegen der Farblosigkeit des essigsauren Salzes, von der angewandten Yttererde schienen abgeschieden zu seyn, so hätte man erwarten sollen, die Yttererde auch bei diesen Versuchen weiss zu erhalten, falls sie wirklich keine Farbe besitzt. Weil nun dieß nicht geschah, wage ich anzunehmen, daß die reine Yttererde eine schwach gelbliche Farbe besitze. Es muß indess bemerkt werden, daß die durch Glühen des Hydrats erhaltene Yttererde immer weit gefärbter ist, als die durch Glühen des oxalsauren Salzes bereitete. Am schwersten habe ich es gefunden, die Yttererde so vollkommen vom Eisen zu befreien, daß sie mit Schwefel-

cyankalium keine Spur davon zu erkennen giebt. Es verdient auch bemerkt zu werden, daß die farblosen Niederschläge der Yttererde eine besondere Verwandtschaft zu Staub und den in der Luft schwebenden Stoffen haben; sie verunreinigen und färben dieselben so, daß es sehr schwer hält, z. B. das Hydrat rein weiß auf dem Filtrum zu behalten, wenn auch der Trichter wohl zugedeckt worden ist.

Was die Farbe der krystallisirten Salze betrifft, so glaubt man, die rosenrothe, welche die bisher bekannten zeigen, rühre von fremden Einnengungen her, von Mangan und Cerium. Von diesen Salzen sind besonders das schwefelsaure und das essigsäure untersucht worden, und beide besitzen eine rosenrothe Farbe. Ich habe gefunden, daß das salpetersaure und das unterschwefelsaure Salz, so wie das Chlor- und Jodyttrium und mehre Salze farblos sind, und daß man das essigsäure Salz durch Vermischung der Yttererde und mehrmaliges Umkrystallisiren ebenfalls farblos erhalten kann. Nur das schwefelsaure Salz behielt seinen Stich in's Rosenrothe hartnäckig, allein in so geringem Grade, daß es vielleicht von keinem Andern entdeckt werden kann, als von dem, welcher weiß, daß es so zu seyn pflegt. Aus diesem Grunde scheint mir mit Sicherheit angenommen werden zu können, daß die krystallisirten Salze farblos sind.

Zur Reinigung der Yttererde habe ich, aufser der in Berzelius's Lehrbuch angeführten, noch folgende angewandt. Nachdem man das Eisenoxyd und das Ceroydul durch bernsteinsaures Salz und schwefelsaures Kali abgeschieden hat, fällt man die Lösung mit ätzendem Kali in Ueberschuß, und digerirt sie damit einige Zeit. Das, zum Theil basische, schwefelsaure Salz wird stark geglüht, wobei ein großer Theil der Schwefelsäure fortgeht, und der Rückstand, welcher gewöhnlich stark gefärbt ist, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Sal-

petersäure gelöst, wobei kleine Portionen von Ceriumoxyd und Manganoxyd, die beim Brennen oxydirt wurden, ungelöst zurück bleiben. Die filtrirte Lösung wird darauf mit Salmiak versetzt und gerade mit kohlensaurem Natron gefällt. Die kohlensaure Yttererde wird gewaschen und gebrannt, dann wieder in schwache Säure aufgelöst, und diese Operation mehrmals wiederholt, bis die weitere Behandlung nicht mehr nöthig erscheint.

Will man die Yttererde durch Lösung in kohlensaurem Ammoniak reinigen, was ein kostspieligerer Reinigungsprozeß ist, so muß sie zuerst gut von Eisen und Cerium gereinigt seyn, weil sonst die Yttererde nur in geringer Menge gelöst wird. Man darf also eine eisenhaltige Yttererde nicht mit kohlensaurem Ammoniak digeriren, sondern muß eine Lösung von reinerer Yttererde mit Ammoniaksalz im großen Ueberschuß fällen, und den Niederschlag kurz nachher absondern, falls nicht die Lösung sehr verdünnt ist. Will man nun die auf die eine oder andere Weise gereinigte Yttererde für sich und wasserfrei erhalten, so geschieht es am besten und leichtesten durch Glühen des oxalsauren oder salpetersauren Salzes. Das kohlensaure Salz kann hierzu nicht angewandt werden, weil es unmöglich ist, die Kohlensäure vollkommen auszutreiben.

Das Yttererdehydrat erhält man durch Fällung der essigsauren Yttererde oder des Chloryttriums mit ätzendem Alkali. Das schwefelsaure oder salpetersaure Salz giebt basische Niederschläge. Das Hydrat schrumpft beim Trocknen sehr zusammen, bleibt niemals weiß und kohlensäuert sich stark. In Ermangelung einer Luftpumpe habe ich den Wassergehalt desselben nicht bestimmen gekonnt. Bei Analysen die Yttererde durch ätzendes Ammoniak auszufällen, ist nicht vortheilhaft, weil sich das Hydrat zu geringem Theile in dem neugebildeten Ammoniaksalz auflöst. Am besten ist es, hierzu ätzendes Kali anzuwenden, und mehrmals habe ich hiezu eine Lösung von Oxalsäure mit Vorthail und Genauigkeit an-

gewendet. Ein höheres Yttriumoxyd habe ich durch Glühen von Yttererde in einem Strome von Sauerstoffgas nicht erhalten können.

Yttererde, geglüht mit *Phosphor*, giebt kein Phosphoryttrium, sondern nur eine geringe Portion phosphorsaurer Yttererde.

Chloryttrium erhält man in kleinen, farblosen und klaren, äußerst leichtlöslichen Tafeln, wenn man eine concentrirte Lösung von Yttererde in Chlorwasserstoffsäure längere Zeit freiwillig abdunsten läßt.

Bromyttrium. Brom und Yttererde, unter Wasser in Berührung gebracht, wirken höchst unbedeutend zur Bildung von Bromyttrium und bromsaurem Salz. Wird Yttererde in Bromwasserstoffsäure gelöst, so erhält man beim Abdunsten einen dicken Syrup, aus welchem sich kleine zerfließliche kubische Tafeln absetzen.

Jodyttrium schießt beim freiwilligen Abdunsten in kleinen, klaren Krystallen an, welche Tetraëder mit abgestumpften Kanten zu seyn scheinen. Es löst sich leicht in Wasser, aber wenig in Alkohol. Wird eine Lösung von Jodyttrium warm abgedunstet, so erhält man eine zerfließliche Salzmasse. Beim Glühen zerfällt es in basisches Jodyttrium.

Cyanyttrium bildet beim Abdunsten weißse efflorescirende Wäzchen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Yttriumeisencyanür ist ein weißer und unlöslicher Niederschlag von gleicher Zusammensetzung, man mag eine Yttererdelösung in eine Lösung von Kaliumeisencyanür in Ueberschuß tröpfeln oder umgekehrt. Beim Trocknen zersetzt er sich nicht und nimmt einen unbedeutenden Strich in's Meergrüne an. Ich hielt anfangs den mit überschüssigem Kaliumeisencyanür erhaltenen Niederschlag für ein Triplecyanür, fand aber später, daß es $\text{FeCy} + \text{Y}^2\text{Cy}$ ist. Beim Glühen zersetzt er sich sehr schwer.

Schwefelcyanyttrium bildet eine farblose, sehr zer-

fließliche Salzmasse und entsteht bei freiwilliger Abdunstung, wenn kohlen saure Yttererde in Schwefelcyanwasserstoffsäure gelöst wird.

Schwefelsaure Yttererde. Die Zusammensetzung, Schwerlöslichkeit und übrigen Eigenschaften dieses Salzes sind längst bekannt, daher hier nur eine Methode angeführt seyn mag, aus schwefelsaurer Yttererde, besonders aus einer, mit schwefelsaurem Ceriumoxydul verunreinigten, die reine Erde auszuziehen. Im letzteren Fall ist die Unlöslichkeit im Wasser so groß, daß sich bei Digestion desselben mit vielem Wasser nicht so viel löst, daß die Lösung durch Kali getrübt wird. Die Zersetzung derselben kann nicht geschehen durch Brennen mit Kohle, sondern durch Glühen des Salzes und Auflösen in Salpetersäure, mit welcher Lösung sodann auf schon angegebene Weise verfahren wird.

Schwefelsaures Yttererdekali bildet eine weißse, unregelmäßig krystallisirte Salzkruste, welche die Wände des Abdampfungsgefäßes bekleidet und ein Atom von jedem Salz enthält. Es löst sich in 16 Theilen kalten Wassers und in 10 Theilen einer kalten, gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali. Enthält diese letztere Lösung Ammoniaksalz oder freie Säure, so löst es sich in noch geringerer Menge; es kann also niemals zugleich mit dem analogen Ceriumoxydulsalz entstehen, wenn man einige Vorsicht anwendet.

Unterschwefelsaure Yttererde ist ein leicht lösliches Salz, welches aus einer fast syropsdicken Lösung in langen, vierseitigen, rechtwinklichen, schief abgestumpften Prismen anschiefst. Die Krystalle sind glänzend, luftbeständig und ganz farblos. Das Salz und dessen Lösung werden schon bei 100°, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gase, ganz leicht zersetzt. Daher ist es am besten, das Salz durch freiwillige Verdunstung anschiefsen zu lassen.

Schwefligsaure Yttererde ist ein weißes, unlösliches

Pulver und entsteht, wenn ein lösliches Yttererdesalz mit einem schwefligsauren Salze gefällt, oder wenn das Hydrat oder die kohlenaure Erde mit schwefliger Säure übergossen wird. Wenn in letzterem Fall ein Ueberschufs von schwefliger Säure angewandt wird, so löst sich, je nach seiner Gröfse, der Niederschlag zum Theil oder ganz, und man erhält bei Abdunsten der Lösung an offner Luft Krystalle von schwefelsaurer Yttererde. Der weifse Niederschlag ist ein neutrales Salz ohne Wasser, Y_2S_3 , und besteht aus 44,43 Yttererde und 55,57 schwefliger Säure.

Salpetersaure Yttererde erhält man in farblosen zerfließlichen Blättchen, wenn man eine concentrirte Lösung bis zu einem gewissen Punkte bei ungefähr $+50^\circ$ abdunstet und sodann schnell abkühlt. Wenn man den Niederschlag von basisch schwefelsaurer Yttererde, welchen man bekommt, sobald man eine Yttererde-Lösung, die Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz enthält, mit ätzendem Alkali fällt, in Salpetersäure auflöst, und die Lösung abdunstet, so schiefst daraus leicht schwefelsaure Yttererde an, und die Mutterlauge enthält nur salpetersaures Salz.

Jodsaure Yttererde bildet ein weifses Pulver, welches sich in 190 Theilen Wasser löst, aber schwach in Salpetersäure. Aus der Lösung setzt es sich beim Abdunsten in Gestalt einer weifsen, das Glas überziehenden Rinde an. Das Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser, und zersetzt sich beim Glühen bei Zutritt der Luft mit Explosion und Feuererscheinung, unter Entwicklung sowohl von Jod als von Sauerstoffgas.

Bromsaure Yttererde gleicht der vorhergehenden, löst sich aber in einer geringern Menge Wasser, verwandelt sich in der Hitze in Bromyttrium, und detonirt nicht durch einen Hammerschlag, wenn es mit Kohle oder Schwefel gemengt ist.

Kohlensaure Yttererde bildet ein weifses, lockeres,

unlösliches Pulver, wenn eine Lösung von Yttererde genau mit kohlensaurem Natron gefällt wird; wendet man aber einen Ueberschufs des Fällmittels an, und läßt die darüberstehende Flüssigkeit eine Zeitlang in Berührung mit der Flüssigkeit, so erhält man das Salz in Gestalt kleiner, schneeweißer, glänzender Krystalle. Es löst sich etwas in freier Kohlensäure, weshalb man, wenn man eine saure Yttererdelösung fällt, die Kohlensäure durch Kochen oder Digeriren austreiben muß, ehe man filtrirt. Das Salz löst sich auch, obwohl in geringer Menge, in einer Lösung von kohlensaurem Natron, und setzt sich daraus beim Abdunsten als eine weiße Haut auf die Innenseite des Glases ab. Kohlensaures Ammoniak, in großem Ueberschufs zugesetzt, löst das Salz vollkommen, wenn es rein ist; aber eine geringe Einmischung von Eisenoxyd oder Ceriumoxydul macht es fast unlöslich. Es ist sehr schwer, die Kohlensäure durch Glühen auszutreiben, und eine Portion Salz, die eine ganze Stunde lang der Weißglühhitze ausgesetzt wird, behält immer noch einige Proc. Kohlensäure. Das Salz wurde auf die Weise analysirt, daß die Kohlensäure durch Behandlung mit Salzsäure bestimmt, die Yttererde durch Kali aus der Lösung gefällt, und das Wasser in einem besondern Versuch durch Erhitzung bestimmt wurde. Es ergab sich, daß sowohl das pulverförmige als das krystallinische Salz die nämliche Verbindung ist, nämlich: $\text{Y}\ddot{\text{C}} + 3\text{H}$, deren Wasser, 30,24 Procent, bei etwa $+130^\circ \text{C}$. fortgeht. Bei $+100^\circ$ geht ein Atom Wasser fort und es bleibt $\text{Y}\ddot{\text{C}} + 2\text{H}$ zurück.

Oxalsaure Yttererde ist ein anfangs käseähnlicher voluminöser Niederschlag, welcher sich später setzt, blendend weiß ist und sich leicht auswaschen läßt. Er ist ganz unlöslich in Wasser und im Ueberschufs von Oxalsäure; Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn, wenn sie concentrirt sind, aber in einem verdünnteren Zustande löst die Salzsäure ihn nicht. Eine Lösung von Oxalsäure

ist ganz zweckmäfsig bei Analysen, die Yttererde quantitativ zu bestimmen in einer neutralen oder schwach sauren Lösung in Salzsäure. Durch Glühen dieses Salzes erhält man die Yttererde ganz leicht rein und frei von Kohlensäure. Das Salz enthält 26,12 Procent oder drei Atome chemisch gebundenen Wassers, das aber erst bei anfangender Zersetzung fortgeht.

Oxalsaures Ytterdekali erhält man, wenn man eine Yttererdelösung mit saurem, oxalsaurem Kali fällt. Es ist ein weißer, schwerer Niederschlag, der sich ganz leicht auswaschen läßt. Es besteht aus einem Atome von jedem der Salze.

Borsaure Yttererde. Sowohl NaB als NB bringen weisse Niederschläge in Yttererdelösungen hervor; feucht sind sie fast schleimig und halb durchscheinend; nur beim Trocknen bilden sie weisse Klumpen. Die Zusammensetzung hat bei keinem dieser Niederschläge ermittelt werden können, weil sie auf dem Filtrum sich kohlenäuern und während des Auswaschens zersetzen.

Essigsäure Yttererde krystallisirt leicht und regelmäfsig aus einer neutralen Auflösung beim freiwilligen Abdunsten. Enthält die Lösung freie Essigsäure, so bildet sich über den angeschossenen Krystallen ein dicker Syrup. Es schieft sowohl in rhombischen Prismen an, als auch in platten, vierseitigen Prismen mit dreiseitiger Zuspitzung. Das Salz ist luftbeständig und nach erster Krystallisation gewöhnlich äufserst schwach rosenfarben; es kann aber farblos erhalten werden, wenn man es wiederum in Wasser löst, etwas im Wasserbad abdunstet, und darauf dem freiwilligen Verdunsten überläßt. Bei $+100^\circ$ verliert es 16,54 Procent oder sein sämtliches Krystallwasser und wird mattweifs. Es löst sich in Alkohol, und erfordert zu seiner Lösung 9 Theile von kaltem, aber weniger von warmem Wasser. Seine Zusammensetzung ist $\text{Y}\bar{\text{A}} + 2\text{H}$.

Wein-

Weinsaure Yttererde. Weinsaures Natron giebt mit Yttererdelösung einen voluminösen Niederschlag, welcher, getrocknet, ein weißes lockeres Pulver bildet, und unlöslich ist in Wasser. Es ist das neutrale Salz $\dot{Y}\bar{T}$, und enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Beim Glühen wird es sehr träge zersetzt. Wird eine Lösung von Weinsäure in Wasser mit dem neutralen Salz versetzt, so löst sich davon anfänglich etwas; allein, wenn mehr hinzukommt, bleibt es ungelöst, und erhält nach einiger Zeit ein krystallinisches Ansehen. Diefs ist das Bitartrat.

Citronsaure Yttererde. Wenn eine neutrale Yttererdelösung in eine Lösung von neutralem krystallisirten citronensauren Natron eingetröpfelt wird, so erhält man einen weißen Niederschlag, welcher sich anfangs auflöst, später aber bleibend wird. Dieser Niederschlag ist das neutrale Salz $\dot{Y}\bar{C} + \dot{H}$. Er vermindert sich auf dem Filtrum beim Waschen ohne Zersetzung, weil er in 142 Th. kalten Wassers löslich ist. Sein chemisch gebundenes Wasser, 8,36 Procent, geht bei $+100^{\circ}$ fort, und wasserfreies Salz bleibt zurück. Er löst sich in Aetzammoniak, und die Lösung giebt beim Abdunsten eine ganz gummiähnliche gelbe Masse, welche sich in Wasser leicht löst, und beim Glühen kein Ammoniak giebt, sondern eben so viel Yttererde zurückläßt als das ursprüngliche Salz. Das Bicitrat trocknet zu einem wasserklaren Gummi ein, welches bei starkem Trocknen durchsichtig bleibt. Es wird erhalten, wenn man das neutrale Salz mit einer Lösung von Citronsäure kocht.

Citronsaures Yttererdenatron. Eine Lösung von citronsaurem Natron löst citronensaure Yttererde sehr leicht und in großer Menge, besonders wenn diese frisch gefällt und noch feucht ist. Beim Abdunsten der Lösung erhält man eine gummiähnliche Masse, die sich leicht in Wasser löst, und nicht gefällt wird von Kali, Natron, Am-

moniak, kohlensaurem Natron und oxalsaurem Ammoniak, sondern nur von saurem oxalsaurem Kali.

Aepfelsaure Yttererde ist ein weißes, fast krystallinisches Pulver, welches erhalten wird entweder, wenn man concentrirte Lösungen von einem Yttererdesalz und einem neutralen äpfelsauren Salz, ohne Ueberschufs von einem, mit einander vermischt, oder besser, wenn man kohlensaure Yttererde mit Aepfelsäure übergießt. Die äpfelsaure Yttererde ist dann zum Theil in der überschüssigen Aepfelsäure gelöst, und kann daraus, durch gelindes Abdunsten, in kleinen weißen Wärzchen erhalten werden. Es hat ganz dieselbe Zusammensetzung wie die neutrale citronsäure Yttererde, und ist $YMa + H$, aber sein chemisch gebundenes Wasser kann nicht bei 110° C. ausgetrieben werden. Durch Hitze wird es sehr schwer zersetzt. Es löst sich in 74 Th. Wasser, und wird beim Verdunsten des Wassers in schneeweißen Körnern erhalten. In Aepfelsäure löst es sich auch, aber es scheint nicht, als bilde es damit ein saures Salz, denn beim Abdunsten schießt das neutrale Salz an, und in der Mutterlauge ist nur freie Säure. Eine Lösung von äpfelsaurem Natron nimmt sehr viel vom Salze auf und krystallisirt nicht beim Abdunsten.

Bernsteinsäure Yttererde. Wenn concentrirte Lösungen von salpetersaurer Yttererde und bernsteinsaurem Natron vermischt werden, so entsteht sogleich kein Niederschlag, allein nach einigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit, und ein feines krystallinisches Pulver setzt sich ab. Waren die Auflösungen verdünnter, so setzt sich die bernsteinsäure Yttererde erst nach längerer Zeit und in größeren Krystallkörnern ab. Das Salz enthält 2 Atome Wasser, von denen das eine bei 100° C. fortgeht. Beim Glühen zersetzt es sich träge. Einmal gefällt, löst es sich träge in kaltem Wasser, aber leichter in warmem. Im Entstehungszustande hält es sich leicht gelöst, wenn die Flüssigkeit verdünnt und warm ist; aber

diese Löslichkeit hängt sehr ab von dem Salze, welches bei der Doppelzersetzung in der Flüssigkeit gebildet wird. Will man Eisenoxyd und Yttererde durch ein bernsteinsaures Salz von einander trennen, so ist es am besten, das Eisenoxyd aus der verdünnten Lösung warm zu fällen, und, nachdem es gefällt ist, mit der Abscheidung des Niederschlags nicht zu säumen.

Benzoësaure Yttererde. Vermischt man concentrirte Lösungen von einem Yttererdesalz und einem benzoësauren Salz, so entsteht sogleich kein Niederschlag; wenn aber die Mischung an einem warmen Ort einige Zeit stehen gelassen wird, so setzt sich das Salz als ein weißes Pulver ab. Um das in der Mutterlauge noch aufgelöste Salz zu erhalten, ist es am besten, diese, bei gelinder Wärme, fast zur Trockne einzudunsten, und sodann mit kleinen Mengen Wasser das durch die Doppelzersetzung gebildete Salz von der benzoësauren Yttererde abzuwaschen. Sind die zusammengemischten Lösungen verdünnter, so erhält man durch eben erwähnte Behandlung das Salz in kleinen schweren Krystallkörnern, welche sich unter dem Mikroskop als kugelförmige Zusammensetzungen von vierseitigen Prismen erweisen. Das Salz löst sich in 89 Th. kalten Wassers und in weniger von warmem. Nach einer approximativen Analyse scheint die benzoësaure Yttererde kein Wasser zu enthalten.

Cyansaure Yttererde bildet ein weißes unlösliches Pulver, das man am leichtesten erhält, wenn man weingeistige Lösungen von cyansaurem Kali und einem Yttererdesalz mit einander mischt und eine Weile stehen läßt, worauf sich dann das Salz absetzt. Löst man die Salze in Wasser und vermischt sie, so erhält man den Niederschlag sogleich, aber gemengt mit kohlensaurem Salz. Die cyansaure Yttererde löst sich weder in Wasser noch in Weingeist, und ist ein wasserfreies Salz.

Chinasaure Yttererde. Kohlensaure Yttererde löst

sich mit Brausen in Chinasäure, und die Lösung abgedunstet, giebt eine gummigleiche Masse, welche vom Wasser leicht aufgenommen wird.

Mekonsaure Yttererde ist trüglöslich in Wasser, indess wird eine Yttererdelösung nicht durch Mekonsäure gefällt. Vereinigt man Yttererde mit einer nicht ganz reinen Mekonsäure, so ist die Verbindung viel trüglöslicher als sonst. Beim Abdunsten der Lösung bleibt die mekonsaure Yttererde als eine weisse Haut zurück.

Krokonsaure Yttererde kann durch freiwillige Abdunstung in gelbbraunen, flimmernden, im Wasser leicht löslichen Krystallschuppen erhalten werden.

Arseniksaure Yttererde. 1) *Neutrale*, ist ein weisser schwerer Niederschlag, und wird erhalten, wenn man eine Yttererdelösung in eine Lösung von einem neutralen arseniksauren Salz eintröpfelt. Beim Trocknen wird sie etwas dunkel. Sie löst sich leicht in Salpetersäure, und die Lösung giebt beim Abdunsten eine Krystallkruste. Mit Ammoniak übergossen, verwandelt es sich in ein basisches Salz. — 2) *Basische* erhält man, wenn man ein arseniksaures Salz mit einem Ueberschuss einer Yttererdelösung vermischt. Noch feucht bildet sie einen weissen Niederschlag, welcher auf dem Filtrum beim Trocknen zu grossen Klumpen zusammenschrumpft, welche eine gelbbraune Farbe und ein hornartiges Aussehen annehmen. In Salpetersäure gelatinirt sie erst, und löst sich dann, aber träger als das neutrale Salz.

Chromsaure Yttererde. Eine Yttererdelösung wird nicht von chromsaurem Alkali gefällt. Kohlensaure Yttererde wird leicht und mit Brausen von Chromsäure aufgelöst; wenn man von ersterer so lange hinzusetzt als sie sich löst, so bekommt man eine braune Lösung, welche nach einiger Zeit ein braunes Pulver von basisch chromsaurer Yttererde absetzt. Die darüber stehende Flüssigkeit enthält noch ein basisches Salz aufgelöst, aber beim Kochen wird es grösstentheils und mit etwas hel-

lerer Farbe herausgefällt. Die gekochte Lösung ist gelb, und enthält neutrales Salz. Bei freiwilliger Abdunstung schieft es in gelbbraunen zerfließlichen Nadeln an; mehrtheils trocknet es ein zu einem braunen zerfließlichen Ueberzug mit nur schwachen Anzeigen von Krystallisation.

Molybdänsaure Yttererde bildet einen weissen, käseähnlichen Niederschlag, welcher auf dem Filtrum zusammenbackt und ganz unlöslich ist in Wasser. Trocken ist er ein weisses Pulver, welches sich leicht in Salpetersäure löst. Zur Darstellung des Salzes wurde neutrales molybdänsaures Ammoniak angewandt, und es ergab sich als ein neutrales wasserloses Salz, YMo .

Wolframsaure Yttererde ist ein weisses Pulver, welches sich in wolframsaurem Natron etwas, und in Wasser in ganz geringer Menge löst. Der mit wolframsaurem Natron erhaltene Niederschlag enthält 11,69 Procent chemisch gebundenen Wassers, und ist $\text{YW} + 2\text{H}$.

X. Ueber Eisenoxydnatron und Thonerdenatron; vom Grafen F. Schaffgotsch.

Nichts ist bekannter als der ausgezeichnete Einfluss, welchen die Verschiedenheit der Temperatur auf die chemische Anziehung ausübt, die sowohl zwischen einfachen als zusammengesetzten Körpern stattfindet, und es giebt, in Hinsicht auf letztere, kein vorzüglicheres Beispiel, als Verhalten einiger feuerbeständigen Säuren, welche, bei gewöhnlicher Temperatur keine oder wenigstens nur höchst lose Verbindungen mit Salzbasen eingehend, ihren Namen kaum zu verdienen scheinen, während sie in der Glühhitze sich nicht nur mit freien Basen leicht und innig verbinden, sondern vermöge ihrer Nichtflüchtigkeit sogar den stärksten, aber flüchtigen Säuren den Rang strei-

tig machen, und dieselben aus ihren Salzen vollständig vertreiben. Namentlich ist es die Kieselsäure, welche bei hoher Temperatur selbst den schwefelsauren Salzen die Basis zu entreißen vermag, obgleich die wässrigen Auflösungen der Silicate nicht einmal der sonst so schwachen zersetzenden Einwirkung von Essigsäure und Kohlensäure widerstehen. Aber selbst Oxyde, welche auf nassem Wege ein entschiedenes, obwohl mäßiges Bestreben äußern, sich mit Säuren zu vereinigen, und daher allgemein den Basen zugezählt werden, verrathen auf trockenem Wege einen gerade entgegengesetzten, d. h. elektronegativen Charakter, indem sie aus Salzen, die bei keiner noch so hohen Temperatur ihre Säure entweichen lassen, die letztere verjagen und mit der Basis eine Verbindung eingehen, welche man gewissermaßen als Gegenstück einer sogenannten Doppelsäure betrachten kann. So weiß man, daß schmelzendes kohlensaures Alkali von Kupferoxyd zerlegt wird, und es ist das analoge Verhalten von Eisenoxyd und Thonerde, worüber die im Folgenden zu erörternden Versuche angestellt wurden.

Schmilzt man kohlensaures Natron im Platintiegel und schüttet fein gepulvertes Eisenoxyd in verhältnißmäßig geringer Menge hinzu, so gewahrt man eine lebhafte Effervescenz, und erhält, wenn man den Versuch so lange fortsetzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, eine schwer schmelzbare, nach dem Erkalten leberbraune Masse, welche Fettglanz und muschligen Bruch besitzt. Der Einwirkung der Luft überlassen, wird sie unter allmählicher Absorption von Kohlensäure rothbraun und matt, ohne dabei zu zerfließen. Sowohl kaltes als heißes Wasser zerlegt dieses, natürlich mit vielem Natroncarbonat gemengte, Eisenoxydnatron sogleich unter Absonderung blutrothen Eisenoxydes. Die filtrirte kalte Auflösung fällt aus der Solution des salpetersauren Silberoxyds ein braunes Gemenge von kohlensaurem und freiem Sil-

beroxyd, als Beweis eines Aetznatrongehaltes. Das Eisenoxyd, welchem durch Auswaschen mit heissem Wasser, nach einem mit 11 Centigrammen angestellten Versuche, alles Natron entzogen wird, besitzt nach dem Trocknen eine ungewöhnlich dunkle, bläulichschwarze Farbe, und wird schwach vom Magnet gezogen, Umstände, nach denen man einen wesentlichen Gehalt von Eisenoxydul vermuthen könnte; allein die dunkle Farbe wird durch das stärkste Glühen, selbst nach vorangegangener Befeuchtung des Oxydes mit Salpetersäure, nicht heller, und der geringe Magnetismus des Pulvers, welchen vorübergehende Rothglühhitze gänzlich vertilgt, deutet nur eine höchst schwache Desoxydation an, indem es bekannt ist, dafs die reinsten Krystalle des natürlichen Eisenoxyds einen ganz deutlichen, mitunter selbst polaren Magnetismus zu zeigen pflegen. Es scheint bemerkenswerth, dafs das Eisenoxyd, welches sonst nach dem Glühen schwerlöslich in Säuren ist, sich ganz anders verhält, wenn man es mit starken Basen zusammenschmilzt; denn das auf die gedachte Weise dargestellte Eisenoxydnatron löst sich in verdünnter kalter Salzsäure mit Leichtigkeit auf. Doch bleibt in der Regel hiebei ein kleiner Rückstand in Gestalt eines schweren Pulvers von rein eisenschwarzer Farbe, welcher stark vom Magnet gezogen und von kochender concentrirter Salzsäure gelöst wird, während er mit kalter verdünnter Säure in anhaltender Berührung bleiben kann, ohne zu verschwinden. Dieses Ungelöste ist ohne Zweifel Eisenoxydoxydul, das sich beim anhaltenden Schmelzen der Verbindung von Natron mit Eisenoxyd in geringer Menge ausgeschieden hat, und die obgedachten magnetischen Eigenschaften des ausgewaschenen Oxydes verursacht.

Die über die Austreibung der Kohlensäure durch Eisenoxyd angestellten Experimente veranlafsten mich zu ähnlichen mit Thonerde, da diese Basis, obgleich elektropositiver als Eisenoxyd, doch eine fast durchgängige Ana-

logie mit letzterem zeigt. Es fand sich in der That, daß auch die Thonerde das schmelzende kohlen-saure Natron zerlegt, und zwar mit viel größerer Schnelligkeit als das Eisenoxyd, offenbar weil das sich bildende Natronaluminat einen ungleich niederen Schmelzpunkt besitzt als die entsprechende Eisenoxydverbindung. Das Thonerde-Natron ist farblos und emailartig; es hat muschli- gen Bruch, und wird im frischen Zustande von kaltem Wasser leicht und ohne den mindesten Rückstand ge- löst. Diese Auflösung, aus welcher Salmiak und eine zur Sättigung des Natrons unzureichende Menge Salz- säure Thonerdehydrat fallen, wird von der Kohlensäure der atmosphärischen Luft allmählig zersetzt, und trübt sich durch ausgesonderte Thonerde. Auch das feste Alumi- nat zieht Kohlensäure an, und bedeckt sich mit einer geringen Efflorescenz von kohlen-saurem Natron.

So viel über die Existenz der beiden in Rede ste- henden Verbindungen; ich wende mich nun zu ihrer quan- titativen Zusammensetzung, deren Ermittlung mir ein be- sonderes Interesse darzubieten schien. Es wurden so- wohl mit Eisenoxyd als mit Thonerde drei Versuche an- gestellt, und zwar auf die Weise, daß die sich entwik- kelnde Menge von Kohlensäure, welche das Maafs für die in Verbindung getretene Natronmenge abgiebt, durch Beobachtung des Gewichtsverlustes gefunden wurde.

Gegen 2 Grm. so eben geschmolzenes kohlen-saures Natron wurden zum feinsten Pulver zerrieben und im Platintiegel längere Zeit nahe zum Glühen erhitzt. Das Gewicht betrug gleich nach dem Erkalten 2,043 Grm.; darauf wurde etwas frisch geglühtes reines Eisenoxyd, welches ganz unmagnetisch und kirschroth gefärbt war, hinzugeschüttet, und nach behutsamer und inniger Men- gung wieder längere Zeit nahe zum Glühen erwärmt. Das Gewicht des eben erkalteten Gemenges betrug 2,473 Grm., folglich wog das Eisenoxyd 0,430 Grm. Nun folgte eine Reihe heftiger Glühungen, welche bei auf-

gesetztem Tiegeldeckel über einer guten Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge geschahen, und wovon keine unter funfzehn, manche auch dreißig Minuten und länger dauerte. Das Gewicht wurde jedesmal gleich nach dem Erkalten genommen, und folgende allmälige Abnahme gefunden:

2,390 Grm.	2,353 Grm.	2,343 Grm.
2,377 -	2,349 -	2,343 -
2,366 -	2,348 -	2,343 -
2,360 -	2,346 -	2,343 -
2,357 -	2,343.	

Die gesammte Gewichtsverminderung, d. h. die Menge der entwichenen Kohlensäure, beträgt also 0,130 Grm.

Bei einem zweiten Versuche wurde ganz dasselbe Verfahren beobachtet, als beim vorigen. Das kohlen-saure Natron wog 2,012 Grm., das Gemenge 2,515 Grm., mithin das Eisenoxyd 0,503 Grm. Die einzelnen Wägungen ergaben:

2,412 Grm.	2,377 Grm.	2,3705 Grm.	2,368 Grm.
2,387 -	2,373 -	2,3705 -	2,368 -
2,382 -	2,373 -	2,369 -	2,368 -
2,379 -	2,372 -	2,369 -	2,368 -
2,3775 -	2,371 -	2,368.	

Der constante Gewichtsverlust ist mithin hier 0,147 Grm.

Bei dem dritten Versuche wurde das kohlen-saure Natron nicht gepulvert und mit dem Eisenoxyd gemengt, sondern letzteres im frisch geglühten Zustande auf die eben erstarrte Oberfläche des Salzes gestreut, der Gesamtinhalt des Tiegels stark erwärmt und nach dem Erkalten rasch gewogen. Das kohlen-saure Natron wog 1,790 Grm., die Summe beider Substanzen 2,135 Grm., folglich das Oxyd 0,345 Grm. Die successiven Resultate der Schmelzungen, die auf die erwähnte Weise geschahen, waren:

2,065 Grm.	2,044 Grm.	2,039 Grm.
2,050 -	2,043 -	2,039 -
2,048 -	2,011 -	2,039 -
2,046 -	2,039 -	2,039 -

Die ganze Abnahme des Gewichts ist hier 0,096 Grm.

Die Ergebnisse der drei Versuche stimmen mit einander auf eine annehmbare Weise überein. Im ersten derselben enthält das Eisenoxyd 0,1318 Grm. Sauerstoff, während die Hälfte des Sauerstoffs in der Kohlensäure, d. h. der ganze Sauerstoff des mit Eisenoxyd verbundenen Natrons, 0,047 Grm. beträgt, und hieraus folgt ein Sauerstoffverhältniß 2,80 : 1. Der zweite Versuch giebt ein Verhältniß des Sauerstoffs zwischen Eisenoxyd und Natron, wie 0,1542 : 0,0532 oder 2,90 : 1, der dritte, wie 0,1058 : 0,0347 oder 3,05 : 1.

Die ungefähre Menge des bei der Behandlung des Eisenoxydnatrons mit Salzsäure ungelöst bleibenden Oxydoxyduls suchte ich durch einen quantitativen Versuch zu bestimmen. Ich nahm dazu mehrere Stückchen von nicht gleichzeitig bereiteten Quantitäten der Natronverbindung und löste sie in zuvor mit 2 Theilen Wasser verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf. Das Ungelöste wurde auf einem höchst kleinen Filtrum gesammelt, und wog nach dem Auswaschen und Glühen genau 0,003 Grm. Die abfiltrirte goldgelbe Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen Niederschlag von der charakteristischen hell braunrothen Farbe des Eisenoxydhydrats ohne alle schwärzliche Nüance. Ausgewaschen und geglüht wog er 0,1415 Grm., wonach die Menge des zu Oxydoxydul reducirten Eisenoxydes 2,08 Procent beträgt. Diesem entspricht als Gewichtsverlust an Sauerstoff 0,07 Procent, eine Menge, die ihrer Geringfügigkeit wegen gar nicht in Betracht kommt.

Bei der Untersuchung des Verhaltens der Thonerde zum kohlensauren Natron wurde eben so verfahren, als im dritten beim Eisenoxyd angeführten Versuche.

Ich schmolz zwischen 3 bis 4 Grm. kohlensaures Na-

tron im Platintiegel, und fand das Gewicht gleich nach dem Erkalten 3,523 Grm. Darauf schüttete ich fein gepulverte reine Thonerde, die eben zu glühen aufgehört, auf das Salz, und erwärmte den Tiegel eine Zeit lang stark. Der erkaltete Inhalt wog 3,8345 folglich die Thonerde 0,3115 Grm. Nach einem etwa halbstündigen Schmelzen bei der stärksten Hitze, welche die Lampe zu geben vermochte, war das Gewicht auf 3,6975 Grm. gesunken. Eine zweite lange dauernde Schmelzung liefs das Gewicht unverändert, eine dritte desgleichen, so dafs die entwichene Kohlensäure 0,137 Grm. beträgt. Das Sauerstoffverhältnifs zwischen Thonerde und Natron ist hienach: 0,14549 : 0,04956 oder 2,94 : 1.

Bei einem zweiten Versuche wog das geschmolzene kohlensaure Natron 3,863 Grm., und die hinzugefügte Thonerde 0,371 Grm., indem das Gesamtgewicht 4,234 Grm. betrug. Letzteres sank durch einstündige Schmelzung auf 4,070 Grm. herab, und blieb nach zwei Glühungen, deren jede 25 Minuten dauerte, ungeändert, so dafs die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure 0,164 Grm. beträgt, und das hieraus gefolgerte Sauerstoffverhältnifs gleich ist: 0,17327 : 0,05933 oder 2,92 : 1.

Im dritten Versuche wog das kohlensaure Natron für sich 2,7835 Grm., mit der Thonerde zusammen 3,047 Grm., und das fünf Viertelstunden lang geschmolzene Gemenge von kohlensaurem Natron und Natronaluminat 2,9315 Grm. Eine zweite, 25 Minuten währende Schmelzung änderte hieran nichts, eine dritte gleich lange eben so wenig. Es waren also 0,1155 Grm. Kohlensäure entwichen. Hier verhält sich der Sauerstoff der Thonerde zur Hälfte des Sauerstoffs im Natron, wie 0,123066 : 0,041782 oder 2,95 : 1.

Diese mit Eisenoxyd und Thonerde angestellten sechs quantitativen Versuche scheinen auf eine unzweideutige Weise zu der Folgerung zu leiten, dafs die beiden in Rede stehenden Oxyde, bei ihrer Verbindung mit Na-

tron, eine gleiche, und zwar ein Drittheil des Sauerstoffs betragende Sättigungscapacität besitzen; denn sämmtliche für das Sauerstoffverhältniß gefundene Werthe nähern sich hinlänglich dem Verhältnisse von 3 : 1, welches den Formeln Na Fe und Na Al entspräche. Die folgenden Schemata enthalten eine Zusammenstellung der nach den beiden Formeln berechneten und der aus den Versuchen abgeleiteten Zusammensetzung der Natronverbindungen in Procenten:

Eisenoxydnatron.

	Berechnet.	Gefund. I.	Gefund. II.	Gefund. III.
Natron	28,55	29,95	29,24	28,24
Eisenoxyd	71,45	70,05	70,76	71,76.

Thonerdenatron.

	Berechnet.	Gefund. I.	Gefund. II.	Gefund. III.
Natron	37,83	38,34	38,46	38,26
Thonerde	62,17	61,66	61,54	61,74.

Es verdient wohl Beachtung, daß Eisenoxyd und Thonerde auch in den natürlich vorkommenden Verbindungen, deren elektro-negativen Bestandtheil sie ausmachen, eine gleiche Sättigungscapacität beobachten, und daß eben diese Sättigungscapacität mit der für die künstlichen Natronverbindungen gefundenen übereinstimmt. Außer den durch ihre Isomorphie ausgezeichneten Ferraten (*sit venia verbo*) und Aluminaten, dem Magneteisenstein, Franklinit, Ceylanit, Gahnit, Spinell, verdient der Diaspor erwähnt zu werden, welcher die Zusammensetzung H Al besitzt.

Das Verhalten von Eisenoxyd und Thonerde gegen schmelzendes kohlsaures Kali habe ich nicht geprüft, indem dieses Salz, vermöge seiner Zerfließlichkeit, zu genauen Gewichtsbestimmungen ganz untauglich ist; es verhält sich aber höchst wahrscheinlich dem kohlsauren Natron gleich. Hiebei verdient berücksichtigt zu wer-

den, dafs, nach Versuchen von Prof. E. Mitscherlich, das kleesaure Doppelsalz von Eisenoxyd und Kali durch Glühhitze dergestalt zersetzt wird, dafs die beiden Basen in Verbindung mit einander, frei von Kohlensäure, zurückbleiben, und zwar in einem der obgedachten Natronverbindung entsprechenden Verhältnisse, welches auch unmittelbar aus der Zusammensetzung des Doppelsalzes hervorgeht, weil nämlich darin das Eisenoxyd, wie im analogen schwefelsauren Doppelsalze, dem Eisenaalaune, drei Mal so viel Sauerstoff enthält, als das Kali.

Schliesslich möge daran erinnert werden, dafs ganz ähnliche Versuche, als ich mit Eisenoxyd und Thonerde anstellte, schon vor langer Zeit Professor H. Rose mit Zinnoxid, Titansäure und Kieselsäure gemacht hat, indem er diese Substanzen mit kohlensaurem Natron zusammenschmolz, und aus dem Gewichtsverluste die Sättigungscapacität ableitete. Letztere wurde hiebei für alle drei Oxyde gleich der Hälfte ihres Sauerstoffgehaltes gefunden, woraus folgt, dafs das auf trockenem Wege gewonnene zinnsaure und titansaure Natron aus gleichen Atomen beider Bestandtheile zusammengesetzt ist, in völliger Uebereinstimmung mit der Constitution des Eisenoxydnatrons und Thonerdenatrons; dagegen weicht hiervon die Zusammensetzung des Natronsilicates ab, indem dasselbe drei Atome Natron auf zwei Atome Kieselsäure enthalten mufs, um der gefundenen, $\frac{1}{2}$ betragenden Sättigungscapacität zu genügen.

Gern hätte ich das Verhalten des Manganoxydes und Chromoxydes mit dem der erwähnten Oxyde verglichen, aber es ist offenbar, dafs die Leichtigkeit, womit diese Körper sich zu Säuren oxydiren, wenn sie in Berührung mit starken Basen an der Luft erhitzt werden, jede Untersuchung dieser Art vereiteln würde. Doch wird sich, wie ich hoffe, einiges Neue aus gleichartigen, mit Ceroxyd, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde anzustellenden Experimenten schöpfen lassen.

XI. *Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde; vom Dr. N. Graeger.*

Die gewöhnliche Methode, diese beiden Körper zu trennen, besteht bekanntlich darin, daß man den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag derselben noch im feuchten Zustande mit kaustischem Kali behandelt, oder, wenn die Thonerde in größerer Menge gegen das Eisenoxyd vorhanden ist nach Berzelius, indem man den Niederschlag glüht und das gemeinschaftliche Gewicht bestimmt. Der geglühte Rückstand wird nun in concentrirter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Aus dieser Auflösung wird durch kaustisches Kali das Eisenoxyd niedergeschlagen; im Uebermaafs des Fällungsmittels bleibt alsdann die Thonerde aufgelöst.

Es ist nicht immer gut auszuführen, nach der ersten Methode den Niederschlag vom Filter zu trennen, und ohne Verlust fast unmöglich; hierzu kommt noch, und was die Hauptsache ist, das doppelte Auswaschen der Thonerde. Dieses zu umgehen, hat Berzelius in besonderen Fällen die zweite Methode angegeben.

Das Auflösen des geglühten Niederschlages in den angegebenen Säuren geht schwierig und selten ohne Verlust von statten.

Eine genauere und schneller zum Ziele führende Methode, diese beiden Körper zu bestimmen, ist folgende: Der wohl gewaschene gemischte Niederschlag wird von dem Filter abgenommen, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung unmittelbar von einem tarirten Gefäße aufgenommen. Nach einigenmalen Abwaschen des Filters wird die Flüssigkeit gewogen, und, nachdem sie gut gemischt ist, entweder in zwei gleiche Theile getheilt, oder ein bestimmter Theil

davon genommen. Diese Operation läßt sich leicht und sicher ausführen.

Aus der einen Hälfte schlägt man Thonerde und Eisenoxyd gemeinschaftlich durch Ammoniak nieder. Dieser Niederschlag braucht nicht ausgewaschen zu werden. Der andere Theil wird durch kaustisches Kali, das man zum Wiederauflösen der Thonerde im Ueberschuß zusetzt, niedergeschlagen, und dadurch das Eisenoxyd bestimmt. Die erhaltenen Mengen sind doppelt zu nehmen.

Es versteht sich von selbst, daß man das fernere Aussüßwasser von oben eben so theilt und gleich mit in Behandlung nimmt. Man kann nun auch aus der Flüssigkeit, aus welcher Eisenoxyd und Thonerde zum zweiten Male durch Ammoniak gefällt worden sind, die Kalkerde, Talkerde und das Manganoxydul, wenn solche in dem ersten Niederschlage enthalten waren, abscheiden, besonders bestimmen, und vom Gewichte des Eisenoxyds abziehen.

XII. *Mineralogisch-chemische Notizen über Stilpnomelan, schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisenoxyd; von C. Rammelsberg.*

I. Stilpnomelan.

Das Fossil, welches von Glocker mit diesem Namen bezeichnet wurde, ist bisher nur zu Obergrund, unweit Zuckmantel in Oestreichisch-Schlesien, vorgekommen ¹⁾.

Es ist von ausgezeichnet blättriger Structur, von der Härte des Kalkspaths, besitzt ein spec. Gew. von 3,0 bis 3,4, und hat eine rabenschwarze Farbe, die im Pulver deut-

1) Glocker's Beiträge zur mineralogischen Kenntniß der Sudetenländer, Heft 1 S. 68.

lich in's Grüne zieht; der Glanz des blättrigen Bruchs liegt zwischen Glas- und Perlmutterglanz. Der blättrige Zustand geht auch in den feinschuppigen und dichten über.

Der Stilpnomelan wird von Kalkspath und Quarz begleitet, enthält auch zuweilen Schwefelkies und Magnet Eisenstein eingesprengt. Die chemische Natur dieses Fossils scheint bisher unbekannt geblieben zu seyn.

Vor dem Löthrohr verhält es sich folgendermaßen: im Kolben giebt es Wasser, welches schwach alkalisch reagirt, ohne Spuren von Fluorwasserstoffsäure. In der Platinzange erhitzt, schmilzt es etwas schwer zu einer schwarzen, glänzenden Kugel. In Borax löst es sich vollkommen auf und zeigt die Reaction von Eisen. Im Phosphorsalz hinterläßt es ein farbloses Kieselskelett, während die Perle im Reductionsfeuer mit Zinn behandelt eine bouteillengrüne Farbe annimmt. Mit Soda auf Platinblech geschmolzen, läßt es nicht merklich Mangan-gehalt erkennen.

Von concentrirten Säuren wird der Stilpnomelan selbst in der Wärme nur sehr unvollkommen zerlegt; die Auflösung enthält Eisen im Zustande des Oxyduls.

Zur Analyse wurden ausgesuchte Stücke gepulvert, mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, zur Entfernung des anhängenden Kalkspaths, digerirt, ausgewaschen, geschlämmt und getrocknet. Der Wassergehalt wurde durch Glühen im bedeckten Platintiegel, die übrigen Bestandtheile durch Glühen des Pulvers mit kohlen-saurem Natron nach den bekannten Methoden bestimmt. Auf diese Art lieferten drei Analysen, welche sämmtlich mit verschiedenen Proben des Minerals un-ter-nommen waren:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	43,186	46,500	45,425
Eisenoxydul	37,049	33,892	35,383
Thonerde	8,157	7,100	5,882
Talkerde	3,343	1,888	1,678
Kalkerde	1,188	0,197	0,183
Wasser	5,950	7,900	9,281
	<hr/> 98,873	<hr/> 97,477	<hr/> 97,832.

Um einen Gehalt an Alkali zu ermitteln, analysirte ich eine neue Portion vermittelst Flussspath und Schwefelsäure, und erhielt:

Eisenoxydul	35,823
Thonerde	5,879
Talkerde	2,666
Kali mit einer Spur Natron	0,750
Wasser	8,715
Kieselsäure als Verlust	<hr/> 46,167
	100.

Berechnet man das Eisen als $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}$, so geben sämtliche Analysen einen Ueberschufs. Vielleicht ist es daher nur als Oxydul im Mineral enthalten. Die nicht unbedeutenden Schwankungen in den relativen Mengen der Bestandtheile lassen indess nicht wohl eine Berechnung der gefundenen Resultate zu. Vielleicht ist die feinschuppige Varietät, welche mit den blättrigen Parthien des Fossils verwachsen ist, wirklich Chlorit, mit dem sie grosse Aehnlichkeit hat, und Ursache jener Differenzen. Nur so viel geht aus sämtlichen Analysen hervor, dafs der Sauerstoff der Kieselsäure annähernd das Dreifache von dem des Eisenoxyduls und des Wassers, und das Sechsfache von dem der Thonerde ist.

Wir haben mithin hier ein neues Beispiel eines Eisensilikates, wie wir deren im Cronstedtit, Hisingerit und Sideroschisolith bereits kennen, deren Zusammensetzung

aber sämmtlich von der oben gefundenen abweicht, wie eine Zusammenstellung der Analysen jener Fossilien zeigt. Es enthält nämlich:

	Der Cronstedtit von Przibram, nach Steinmann:	Der Sideroschi- solith aus Brasi- lien, nach Werneckinck:	Der Hisingerit von d. Gillings- Grube, nach Hisinger:
Kieselsäure	22,452	16,3	36,30
Eisenoxyd	58,853	Oxyd-Oxydul 75,5	44,39
Thonerde	—	4,1	—
Talkerde	5,078	—	—
Manganoxyd	2,885	—	—
Wasser	10,700	7,3	20,70
	<hr/> 99,968	<hr/> 103,2	<hr/> 101,39.

II. Neutrale schwefelsaure Thonerde.

Das Vorkommen der neutralen schwefelsauren Thonerde mit einem Wassergehalt von 18 At., wie bei dem künstlichen Salze, ist schon von mehreren Orten bekannt. Boussingault ¹⁾ fand sie im Thonschiefer der Cordillerenkette, bei Saldana in Columbien, als efflorescirte Massen, und später ²⁾ auch im Krater des Vulkans von Pasto, begleitet von Gyps, in dem von schwefeligen Dämpfen zerfressenen Trachyt, und in ihrer äußeren Beschaffenheit der ersteren sehr ähnlich. Ferner hat Hartwall ³⁾ gezeigt, daß dieselbe Verbindung zu Pyromeni auf der vulkanischen Insel Milo vorkommt, und endlich fand sie Prof. H. Rose ⁴⁾ neben neutralem und basischem schwefelsaurem Eisenoxyd in einem Salzgemenge, welches in einem feldspathartigen Gestein in der Provinz Coquimbo in Chile Lager bildet. Auch auf Gua-

1) *Ann. Chim. Phys.* XXX, p. 109.

2) *Ibid.* LII p. 348; und diese *Annal.* Bd. XXXI S. 146.

3) *Berzelius Jahresbericht*, No. X S. 178.

4) *Diese Annalen*, Bd. XXVII S. 317.

deloupe soll sie vorkommen, und Al. v. Humboldt hat sie auf der Halbinsel Araya bei Cumana gefunden.

Diesen Fundorten kann ich jetzt noch einen andern in unserer Nähe anreihen, in sofern ich dieses Salz nebst dem folgenden von Kolosoruk, bei Bilin, erhalten habe. Es kommt daselbst in dem Braunkohlenlager vor; die Art seines Vorkommens ist mir indess nicht genauer bekannt. Es erscheint theils in porösen krystallinisch-körnigen, theils in parallelfaserigen Massen von Seidenglanz, ist sehr weich, von rein weißer Farbe, an der Oberfläche aber mit einem gelben oder rothen Beschlag von Eisenoxyd überzogen. Vor dem Lüthrohr im Kolben bläht es sich auf, giebt viel saures Wasser; der Rückstand ist unschmelzbar, wird durch Kobaltsolution rein blau gefärbt. Mit Kohlenpulver im Kolben erhitzt, liefert es viel schweflige Säure. In Wasser löst es sich mit Hinterlassung des Ueberzugs von Eisenoxyd, ziemlich leicht auf; die *kalt gesättigte* Auflösung erzeugt mit einer eben solchen von schwefelsaurem Kali sehr bald einen Niederschlag von Alaun. Mit Kalilösung erhitzt, läßt es kein Ammoniak wahrnehmen.

I. 2,892 hinterließen beim Auflösen 0,125. Die Auflösung, mit Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryum vermischt, gab 2,81 schwefelsaure Baryterde, entsprechend 0,9658 Schwefelsäure, und nach Entfernung des Barytüberschusses mittelst Schwefelsäure, durch Ammoniak einen Niederschlag von Thonerde, der gegläht 0,447 betrug, und nur eine Spur Eisenoxyd enthielt. Die zur Trockne verdampfte Flüssigkeit gab einen unbedeutenden Glührückstand, der aus etwas Kieselsäure, Kalkerde und einer Spur von Kali bestand.

II. Bei einer Wiederholung mit 2,232 Grm. der Substanz blieben 0,3 ungelöst, während 1,962 schwefelsaure Baryterde = 0,6743 Schwefelsäure, und 0,301 Thonerde erhalten wurden.

III. In einem dritten Versuch wurden 1,01 aufge-

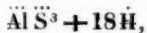
löst, und, nach Abscheidung von 0,13 unlöslichen Rückstandes, nur die Schwefelsäure möglichst genau bestimmt; die erhaltenen 0,917 schwefelsaure Baryterde entsprechen 0,31519 Schwefelsäure.

1,218 Grm. wurden gepulvert, mit mehr als dem Sechsfachen an frisch geglühtem Bleioxyd gemengt und stark erhitzt. Sie verloren 0,56 oder 45,97 Proc.

Die Resultate dieser Analysen sind also:

	I.	II.	III.
Thonerde	16,15	15,57	—
Schwefelsäure	34,90	34,90	35,82
Wasser nebst Spuren von Kalkerde, Kieselsäure und Kali	48,95	49,53	—
	100.	100.	

Dies stimmt ziemlich nahe mit der Formel:



welche erfordert:

Thonerde	15,40
Schwefelsäure	36,05
Wasser	48,55
	100.

III. Schwefelsaures Eisenoxyd.

Der Fundort der eben erwähnten schwefelsauren Thonerde, das Braunkohlenlager von Kolosoruk, ist zugleich der eines neuen Eisenoxydsalzes, welches meines Wissens bisher nirgends weiter vorgekommen ist. Es erscheint dies Fossil theils als dünner Ueberzug einer porösen Braunkohle, theils in größeren, plattenförmigen, homogenen, derben Massen, von ockergelber Farbe, im Bruch flachmuschelartig bis eben, selbst erdig; die Härte variiert sehr; im frischesten Zustande scheint sie etwa

Kalkspathhärte zu seyn; das spec. Gewicht fand ich bei $+15^{\circ}$ C. = 2,78 bis 2,90.

In einer offenen Glasröhre erhitzt, giebt das Mineral viel Wasser, bei stärkerer Hitze viel schwellige Säure, während der Rückstand braunroth erscheint. Zu den Flüssigkeiten verhält es sich wie Eisenoxyd.

Kochendes Wasser zieht nichts Wahrnehmbares aus. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es nur in geringer Menge, leichter dagegen von Königswasser aufgelöst. Diese Auflösung enthält viel Schwefelsäure und Eisenoxyd, jedoch weder Thonerde noch Phosphorsäure. Nach der Abscheidung des Eisenoxyds durch Ammoniak giebt die Flüssigkeit, zur Trockne verdampft, nachdem der Rückstand schwach geglüht worden, einen Gehalt von Kali und einer geringen Menge Kalkerde zu erkennen. — Durch Kalilauge, welche etwas Ammoniak im Fossil wahrnehmen läßt, wird dasselbe leicht zerlegt; schwieriger durch Aetzammoniak; die Auflösung giebt im letzteren Fall, nach dem Abdampfen und Glühen, gleichfalls einen Rückstand von schwefelsaurem Kali.

I. 2,099 Grm. lieferten 0,981 Eisenoxyd; 1,961 schwefelsaure Baryterde = 0,674 Schwefelsäure; ferner 0,306 schwefelsaures Kali = 0,1654 Kali, und 0,0135 schwefelsaure Kalkerde = 0,0056 Kalkerde. 2,138 Grm. gepulvert und mit 8 Grm. frisch geglühtem Bleioxyd stark erhitzt, verloren 0,29 an Wasser.

II. 1,823 Grm. gaben 0,87 Eisenoxyd; und 1,585 schwefelsaure Baryterde = 0,5447 Schwefelsäure. Der Gehalt an Alkali wurde in dieser und den folgenden Analysen nicht bestimmt.

1,16, wie vorher behandelt, verloren 0,15 an Wasser.

III. 1,912 gaben 1,79 schwefelsaure Baryterde = 0,6152 Schwefelsäure, und 0,897 Eisenoxyd.

1,117 verloren, bei vorsichtigem Erhitzen, für sich 0,145.

IV. 1,463 lieferten 0,715 Eisenoxyd, und 1,397 schwefelsaure Baryterde = 0,480 Schwefelsäure.

Diesen Versuchen zufolge enthalten 100 Th. des Minerals:

	I.	II.	III.	IV.
Eisenoxyd	46,736	47,723	46,914	48,872
Schwefelsäure	32,111	29,883	32,178	32,820
Kali	7,882			
Kalkerde	0,643			
Wasser und ein wenig Ammoniak	13,564	13,800	12,981	
	100,936.			

Der Alkaligehalt zeichnet diese Substanz sehr aus. Ein recht einfaches stöchiometrisches Verhältniß scheinen indess die angeführten Zahlenwerthe nicht zuzulassen. Betrachtet man das Fossil (wofern man es nicht für ein Gemenge halten will, was aber durch seine äußere Beschaffenheit und die Gleichförmigkeit in seiner Mischung wenig wahrscheinlich ist) als eine Verbindung von 4 At. Eisenoxyd, 5 At. Schwefelsäure, 1 At. Kali und 9 At. Wasser; und denkt man sich 2 At. zweidrittel schwefelsaures Eisenoxyd, 1 At. schwefelsaures Kali und 6 At. Wasser mit 1 At. gewöhnlichen Eisenoxydhydrats (Fe^2H^3) verbunden, so giebt die Rechnung für diesen Fall:

Eisenoxyd	48,788
Schwefelsäure	31,238
Kali	7,354
Wasser	12,620

100.

Schließlich möchte ich noch erwähnen, daß dieses Fossil (welches ich auch in einer Sammlung als *Eisen-resin* bezeichnet fand) wahrscheinlich dasselbe ist, was Breithaupt ¹⁾ *Gelbeisenerz* genannt hat, welches zu

1) Charakteristik des Mineralreichs, S. 238.

Kolosoruk den Humboldt tit begleitet, ihm im Aeußern sehr ähnlich, und, nach einigen Versuchen Stromeyer's, ein wasserhaltiges basisch schwefelsaures Eisenoxyd seyn soll.

XIII. *Ueber zwei krystallisirte Verbindungen des kieselsauren Natrons mit Wasser;*

von J. Fritzsche.

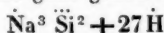
(Theilweise bereits 1835 in der Versammlung der Naturforscher zu Bonn vorgetragen, und mitgetheilt vom Verfasser aus den Berichten der Petersburger Academie.)

Löst man in einer Aetznatronflüssigkeit eben so viel Kieselerde auf, als sie wasserfreies Natron enthält, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sich fast gänzlich in Krystalle umwandeln läßt. War sie concentrirt, so gesteht sie nach einigen Tagen gänzlich zu einer krystallinischen Masse, während sie in etwas verdünnterem Zustande entweder halbkugelförmige, strahlig krystallinische Massen oder auch Rinden von mehr oder weniger deutlich erkennbaren Krystallen absetzt. Bei der Bereitung der Verbindung im Großen gelang es mir, vollkommen ausgebildete Krystalle von der Gröfse einer Erbse mit hinlänglich glatten Flächen zu erhalten, und diese benutzte ich sowohl zur Analyse, als auch zur Bestimmung der Krystallform.

Die Analyse stellte ich auf die gewöhnliche Weise durch Zersetzung mittelst Salzsäure und Bestimmung der erhaltenen Kieselerde und des Chlornatriums an.

0,668 Grm. der zerriebenen und zwischen Löschpapier von aller Feuchtigkeit möglichst befreiten Krystalle gaben 0,144 Kieselerde und 0,275 Chlornatrium, welche 0,146 Natron entsprechen. Der Wassergehalt, aus dem Verluste berechnet, beträgt demnach auf 0,668 Salz 0,378

oder 56,59 Proc.; durch Glühen ganzer Krystalle, welche noch etwas Flüssigkeit eingeschlossen enthielten, erhielt ich auf 0,912 einen Verlust von 0,522, was 57,23 Proc. Wasser entspricht. Die gefundene Zusammensetzung entspricht fast ganz genau der Formel:



und ist demnach als die richtige zu betrachten.

	Gefunden.	Berechnet.	
Na	21,86	21,86	} = $\text{Na}^3 \text{Si}^2 + 27\text{H}$
Si	21,55	21,52	
H	56,59	56,62	
	100,00	100,00.	

Setzt man dieses Salz der atmosphärischen Luft aus, so verändert es sich nur durch Anziehen von Kohlensäure, *zerfließt aber nicht*. Unter einer Glocke mit Schwefelsäure verwittert es mit Beibehaltung der Form bald auf der Oberfläche, und nach langem Liegen auch bis in die Mitte der Krystalle. Bis zu einer Temperatur von $+40^\circ$ erhitzt, schmilzt es, und bildet eine syrupsdicke Flüssigkeit, welche beim Erkalten nicht sogleich wieder fest wird, sondern Tage lang ihre flüssige Form beibehält.

Zur Bestimmung der Krystallform dieses Salzes nahm ich mit Vergnügen das Anerbieten des Hrn. von Nordenskiöld an, dieselbe zu übernehmen, und seine, mir zum Behufe der Publication gütigst gemachten Mittheilungen sind es, welche hier folgen.

Die Form des Salzes gehört dem prismatischen Systeme an. Taf. I Fig. 2 stellt einen Krystall mit gleichmäßig entwickelten Flächen in verticaler und Fig. 1 in horizontaler Projection dar; Fig. 3 zeigt die horizontale Projection eines Krystalles mit ungleichmäßig entwickelten Flächen *p*, an welchem außerdem noch zwei Flächen *s* gänzlich fehlen, und Fig. 4 die verticale Zeich-

nung eines Krystalles, welcher durch die sehr grofse Ausdehnung der Flächen m eine platte, tafelförmige Form bekommen hat, und woran sich noch eine neue Fläche r findet.

Die Neigungen der Flächen ergeben sich:

$$m : n = 90^\circ$$

$$p' : p'' = 146^\circ 15'$$

$$p'' : p''' = 130^\circ 10'$$

$$p' : p''' = 118^\circ 4' \text{ nach einer Reihe von Messungen,} \\ \text{aber} = 117^\circ 36' \text{ nach einer anderen Reihe.}$$

Setzt man nach diesen Messungen:

$$p' : p'' = x = 146^\circ 15'$$

$$p'' : p''' = y = 130^\circ 10'$$

$$\text{so ist:} \quad z = 61^\circ 32'.$$

Darnach wäre $p' : p''' = 118^\circ 28'$, und diefs differt von der ersten Reihe Messungen um $24'$, von der zweiten dagegen um $52'$.

Wenn die Flächen p die Grundform des Krystalles sind, so betragen ihre Winkel:

$$146^\circ 15' ; 130^\circ 10' ; 61^\circ 32' ;$$

und die Axen $a : b : c = 1 : 2,960 : 2,039$ (wenn man mit a die senkrechten und mit b, c die horizontalen Axen bezeichnet). Bemerkenswerth ist es, dafs sich die Axen ganz nahe wie $1 : 2 : 3$ verhalten.

Die übrigen Flächen sind demnach folgendermafsen zu bezeichnen:

$$m = (\infty a : \infty b : c)$$

$$n = (\infty a : b : \infty c)$$

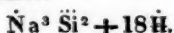
$$r = (a : \frac{1}{2}b : \infty c)$$

$$s = (a : \frac{1}{4}b : \frac{1}{2}c).$$

Unter Umständen, welche ich noch nicht genau ermittelt habe, bildet sich noch eine andere Verbindung des zweidrittel-kieselsauren Natrons mit Wasser; ich erhielt sie bei der Darstellung des obigen Salzes im Grofsen einmal als kugelige Massen, welche auf ihrer ganzen Oberfläche mit Krystallen bedeckt waren. Die Form

dieser deutlich erkennbaren Krystalle, welche jedoch zu Messungen nicht tauglich waren, gehört dem Systeme des Axinit an; die Eigenschaften des Salzes habe ich wegen der geringen Menge reiner Krystalle, welche mir zu Gebote standen, noch nicht hinreichend genau ermitteln können. Bei der Analyse erhielt ich dasselbe Verhältniß zwischen Natron und Kieselerde, wie bei obigem Salze, aber nur einen Wassergehalt von 47,0 Proc.

0,500 Grm. gaben nämlich 0,131 Kieselerde und 0,253 Chlornatrium; es ergibt sich demnach für diese zweite Verbindung die Formel:



	Gefunden.	Berechnet.	
Na	26,80	26,94	} = $\text{Na}^3 \text{Si}^2 + 18\text{H}$
Si	26,20	26,53	
H	47,00	46,53	
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

XIV. Zersetzung der Chlorüre der alkalischen Erdmetalle durch Glühen an der Luft;

von Eduard Kraus,

Assistenten am chemischen Laboratorium in Zürich.

Wenn man neutrales, im Wasserbade abgedampft Chlorcalcium zur Entfernung von aller Feuchtigkeit glühend schmilzt, so erhält man eine Masse, deren Auflösung alkalisch reagirt. Als ich dies zuerst bemerkte, schrieb ich das Alkalischwerden meines Chlorcalciums einem Bittererdegehalte zu, und bereitete mir deshalb eine salzsaure Lösung aus ganz reinem kohlensauren Kalke. Ich dampfte sie zur Trockne ab, und überzeugte mich, daß dies trockne Salz vollkommen neutral

war. Als ich dasselbe aber im Platintiegel geschmolzen, gab es gleichfalls eine alkalische Lösung, und ich mußte die Ueberzeugung gewinnen, daß diese Zersetzung von keiner Verunreinigung herrühren könne. Ich wiederholte den Versuch mehrmals in Platin- und in hessischen Tiegeln, aber stets mit demselben Resultate; es war mir unmöglich ein geschmolzenes Chlorcalcium zu erhalten, das das geröthete Lackmuspapier nicht bläute ¹⁾).

Es wurden nun folgende Versuche gemacht: 1) um zu sehen, ob auch die übrigen Chlorüre der alkalischen Erden und Alkalien beim Schmelzen diese Veränderung durch das atmosphärische Wasser erlitten, und 2) wie weit diese Zersetzung durch eine feuchtere Atmosphäre getrieben werden könne. Folgendes sind die Resultate:

1) Chlorcalcium in einem Platintiegel eine Viertelstunde in einer Temperatur erhalten, bei welcher es so eben anfängt sich in weißen Nebeln zu verflüchtigen, giebt eine Masse, die sich nicht mehr ganz klar, und zu einer stark alkalischen Flüssigkeit löst. Befeuchtet man diese Masse mit etwas Wasser und schmilzt neuerdings, und wiederholt dies einige Male, so erhält man eine braungraue, stark alkalische Masse, die beim Auflösen einen starken Rückstand läßt. Durch die Wirkung der gebildeten Kalkerde ist der Platintiegel stark angegriffen, und daraus die braungraue Farbe zu erklären. Aber auch ohne Befeuchtung der geschmolzenen Masse kann durch ein halbstündiges Schmelzen so viel Kalkerde erzeugt werden, daß beim Auflösen in 6 Theilen Wasser ein ziemlich bedeutender Rückstand bleibt.

2) Chlorstrontium verhält sich wie Chlorcalcium. Da es eben so leicht schmilzt, so erleidet es durch eine gleichlange und gleich starke Hitze auch eine gleiche Zersetzung,

1) Diese Erfahrung ist auch neuerdings vom Prof. Liebig gemacht (Ann. der Pharm. Bd. XXIII S. 17), was dem Verfasser wohl bei Niederschreibung dieses Aufsatzes noch nicht bekannt seyn konnte.

obgleich man diese natürlich nicht aus einem schwerlöslichen Rückstande ermessen kann.

3) Chlorbaryum ist viel strengflüssiger als die beiden vorhergehenden; es schmilzt noch lange nicht bei einer Temperatur, bei der dieselben schon sehr stark rauchen. So lange es in einem Tiegel nur geglüht, nicht geschmolzen wurde, löste es sich zur neutralen Flüssigkeit, war es aber geschmolzen, so reagirte seine Lösung auch alkalisch.

Da es so schwer schmelzbar ist, so eignete es sich am besten dazu, um an ihm den Einfluss von einer feuchteren Atmosphäre in einer Glasröhre zu beobachten. Da es bei einer Hitze, die Glas ertragen kann, weder schmilzt noch zersetzt wird, so leitete ich über dies Chlorür einen schwachen Strom von Wassergas, während es in einer Glasröhre glühte. Es zeigte sich, dass so auch bei dieser Temperatur das Chlorbaryum alkalisch wurde, und in dem darübergestrichenen Wasser fand sich Salzsäure.

4) Chlorkalium und Chlornatrium konnten nicht zersetzt werden.

Diese Beobachtungen haben zunächst ein practisches Interesse in Bezug auf die fast allgemeine Anwendung des geschmolzenen Chlorcalciums bei der organischen Analyse. Es ist vorauszusehen, dass ein basisches Chlorcalcium aus einem feuchten kohlensauren Gase nicht blos das Wasser, sondern, je nachdem es länger oder stärker geschmolzen worden, auch eine veränderliche Menge von der Kohlensäure absorbiren werde, und die Resultate einiger organischen Analysen, die ich vergleichungsweise mit geschmolzenem und blos getrocknetem Chlorcalcium anstellte, scheinen diese Voraussetzung zu bestätigen. Bei Anwendung von geschmolzenem Chlorcalcium wurde stets eine grössere Gewichtszunahme bemerkt, als bei blos eingetrocknetem, so dass ich mich überzeugt halte, es veranlasse die Anwendung von geschmolzenem

Salze ein unrichtiges Resultat; indess glaube ich ein endliches Urtheil darüber um so mehr der Prüfung anderer Analytiker überlassen zu müssen, als bei dem seitherigen allgemeinen Gebrauche des geschmolzenen Salzes zu den organischen Analysen diese Beobachtung von selbst zu einer genauen Prüfung auffordert.

XV. *Ueber den Scheererit von Utnach;
von Demselben.*

Der Scheererit (der nach seinem Entdecker, dem um den Braunkohlenbau von Utnach, im Kanton St. Gallen, sehr verdienten Könlein, Könleinit genannt werden sollte) findet sich in dem dortigen tertiären Braunkohlenlager, und zwar ausschließlich in den Kieferstämmen, die äußerst zahlreich und fast unverändert darin vorkommen¹⁾. Besonders sind es die dicksten Stammtheile, namentlich der Theil an der Wurzel, und diejenigen maserigen Stücke, die auch bei den jetzigen Nadelhölzern die harzreichsten sind (weshalb sich der Gedanke aufdrängt, der Scheererit sey aus dem Harze entstanden), die in kleinen Spalten des Holzes, oder zwischen ihm und der Rinde, den Scheererit als einen spärlichen, weissen oder grauen krystallinischen Anflug enthalten. Deutliche Krystalle von dieser im Ganzen ziemlich seltenen Substanz sind noch nie gefunden worden; gewöhnlich stellt sie eine weisse, blättrige Masse, oder einzelne stark fettglänzende Blättchen dar, die einen weissen Strich geben, und spröde und deshalb leicht pulverisirbar sind. Sie schmelzen bei 114° C., und stoßen dabei weisse Nebel aus, die sich an kälteren Stellen zu einem wolligen Sublimat verdichten; am leichtesten bildet sich dieses Sublimat im Wasserbade, wo sie jedoch nicht schmel-

1) Annalen, Bd. XII S. 336.

zen. Bleibt Holz, an dem Scheererit sitzt, längere Zeit an der Luft liegen, so verschwindet das Fossil fast glänzlich.

Erhitzt man die geschmolzenen Krystalle weiter, so entwickelt die ölige Flüssigkeit bei 160° C. häufige kleine Bläschen, und kommt dann bei etwa 200° C. in wirkliches Sieden. Dabei bräunt sie sich aber zusehends; es destillirt anfangs eine farblose Flüssigkeit, die aber schon eine veränderte Substanz ist, später wird auch das Destillat braun, und endlich schwarz und theerartig riechend, und als Rückstand bleibt Kohle. Die Krystalle sind im Wasser unlöslich, leichtlöslich in Aether und Oelen, etwas schwerer in Weingeist. Sättigt man letzteren in der Siedhitze, so verliert die farblose Lösung fast ihren ganzen Gehalt beim Erkalten als dünne fettglänzende Blätter. Kali löst ihn nicht, Vitriolöl nur beim Erwärmen und unter Zersetzung und Schwärzung, Salpetersäure dagegen scheint ihn unverändert aufzulösen, und er wird daraus durch Wasser als weißse krystallinische Masse gefällt. Uebrigens ist er geruch- und geschmacklos, selbst die Dämpfe, die er bei 114° ausstößt, riechen nicht, wird er aber bis zum Sieden erhitzt, oder entzündet man ihn, wo er mit rufsender Flamme ohne Rückstand verbrennt, so entwickelt er einen eigenen unangenehm brenzlichen Geruch.

Die erste Analyse dieses Fossils machte Macaire Prinsep im Jahre 1829. Diese nebst einer weiteren Beschreibung findet sich im 40. Bande der *Bibliothèque universelle de Genève* ¹⁾. Wahrscheinlich rührt die Verschiedenheit, die sich zwischen den Angaben dieses Chemikers und den meinigen findet, von der geringen Menge dieses spärlich vorhandenen Stoffes her, die Macaire Prinsep zu Gebote stand; namentlich ist wohl die Verschiedenheit des Resultates unserer Analysen hauptsächlich daher entstanden, daß Macaire genöthigt gewesen, den Scheererit gerade so, wie er sich natürlich auf dem

1) Annalen, Bd. XV S. 294.

Holze vorfindet, abzuschaben und zur Analyse zu verwenden, was bei der Dünne des Ueberzugs unmöglich ohne Verunreinigung geschehen konnte. Er fand, wahrscheinlich in 100 Theilen:

73 Kohlenstoff

24 Wasserstoff

welcher Zusammensetzung die Formel CH_4 entspricht.

Mich begünstigte die Nähe des Fundortes dadurch, daß ich im Stande war, mir eine ziemlich bedeutende Menge scheererithaltigen Holzes zu verschaffen. Um daraus den Scheererit möglichst vollständig zu erhalten, digerirte ich das zerkleinerte Holz längere Zeit mit Weingeist von 90 Proc. und destillirte die erhaltenen Auszüge bis zu $\frac{1}{3}$ ab, worauf aus der filtrirten braunen Tinktur beim Erkalten der Scheererit krystallisirte. Die Krystalle wurden durch Waschen mit kaltem Weingeist, Auspressen und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, wo sie dann grofse, aber sehr dünne Blättchen von starkem Glanze und mit allen Eigenschaften des fossilen Stoffes darstellten. Es war unmöglich, selbst bei Anwendung größerer Mengen deutliche, bestimmtere Krystalle zu erhalten, so grofs die Neigung des Stoffes zu krystallisiren auch ist; immer bleiben es dünne Blätter. Sie wurden zur Analyse geschmolzen, was bei 114°C. ohne Wasserentwicklung geschah, beim Erkalten gestanden sie zu einer weifsen; geruch- und geschmacklosen, sehr spröden krystallinischen Masse.

0,500 dieser geschmolzenen Krystalle gaben:

beim 1. Vers.	0,333 Wasser	=0,0370 Wasserstoff
	1,665 Kohlensäure	=0,4604 Kohlenstoff
		<hr/>
		=0,0026 Verlust
beim 2. Vers.	0,335 Wasser	=0,0372 Wasserstoff
	1,680 Kohlensäure	=0,4645 Kohlenstoff
		<hr/>
		=0,0017 Ueberschuß

Das Mittel aus beiden Analysen giebt in 100 Theilen:

7,420	Wasserstoff
92,490	Kohlenstoff
<hr/>	
99,910	

welcher Zusammensetzung die Formel CH entspricht, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel CH.
H	7,420	H 7,55
C	92,490	C 92,45.

Der Scheererit ist demnach ein Kohlenwasserstoff, dessen Elemente in demselben quantitativen Verhältnisse zu einander stehen, wie im Benzin. Leider erlaubt sowohl die Indifferenz dieses Körpers, als auch seine Unfähigkeit, sich unverändert destilliren zu lassen, vorläufig nicht, sein Atomgewicht auszumitteln.

Bei meinen ersten Versuchen mit diesem Körper glaubte ich, gestützt auf die Angaben Macaire's, daß er sich unverändert destilliren lasse, ihn durch Destillation reinigen zu können. Ich erhielt auch durch mehrmaliges Destilliren, neben einem bedeutenden kohligen Rückstande, ein farbloses Destillat, das aber schon durch seine physischen Eigenschaften sich als ein veränderter Körper zu erkennen gab. Es schmolz schon in der Wärme der Hand, und gestand dann selbst nach mehreren Tagen nicht, wenn es ruhig stehen gelassen wurde. Schüttelte man es aber, so bildeten sich zusehends blättrige Krystalle, die aber selbst nach Wochen noch von einer öligen Flüssigkeit umflossen waren. Dabei hatte dieser Körper einen unangenehmen theerartigen Geruch, verhielt sich aber zu den Lösungsmitteln wie Scheererit. Je öfter er destillirt worden war, desto länger blieb er flüssig, und desto weniger Krystalle gab er beim Schütteln. Eben so gab die heisse weingeistige Lösung eines fast flüssig bleibenden, sehr oft destillirten beim Erkal-

ten

ten keine Scheereritkrystalle mehr, während nur zwei bis drei Mal destillirter noch ziemlich viel unveränderten zu erkennen gab.

Ich analysirte einen so destillirten, daß er, in Weingeist gelöst, keinen unveränderten Scheererit mehr absetzte, und zwar den flüssigen und festwerdenden Theil besonders, und fand für beide ganz dieselbe Zusammensetzung. Man kann diesen Stoff Pyro-Scheererit nennen. Folgendes sind die Ergebnisse einiger Analysen:

0,500 krystallisirendes Destillat 0,500 flüssig bleib. Destill.

Kohlens. 1,575=0,4355 C. gab.: 1. Vers. C 1,580=0,438 C.

Wasser 0,498=0,0553 H. H 0,511=0,057 H.

2. Vers. \ddot{C} 1,580=0,438 C.

 $\dot{H} = 0,495 = 0,055 H$

Das Mittel aus diesen drei Versuchen, die unter sich nicht bedeutend genug abweichen, um auf eine verschiedene Zusammensetzung der beiden Substanzen schließen zu lassen, giebt in 100 Theilen:

87,446 Kohlenstoff

11,160 Wasserstoff

98,606

und entspricht nach folgender Vergleichung der berechneten und gefundenen Resultate der Formel C_2H_3 :

Gefunden.

Berechnet.

87,446 Kohlenstoff = 2 C

89,09 Kohlenstoff

11,160 Wasserstoff = 3H

10,90 Wasserstoff

98,606.

99,99.

Der Vergleichung wegen erlaube ich mir schliesslich noch auf den Ozokerit aufmerksam zu machen, der hinsichtlich seines Vorkommens, so wie seines chemischen und physikalischen Verhaltens, grosse Aehnlichkeit mit dem Scheererit hat, aber bestimmt davon verschieden ist.

Er hat, nach Schrötter, in Baumgartner's Zeitschrift, Bd. IV Heft 2, folgende Zusammensetzung:

86,204 Kohlenstoff

13,787 Wasserstoff

welches der Formel CH_2 entspricht. Er findet sich in der Moldau, bei Slamick, und in Oestreich unter Sandstein in der Nähe von Steinkohlen in ziemlich mächtigen braunen, im durchfallenden Lichte braun, im reflectirten dunkellauchgrün durchscheinenden, fettglänzenden Massen, von Wachsconsistenz und naphthaähnlichem Geruche. Er siedet bei 210°C ., und destillirt, wie der Scheererit, unter Zersetzung und Abscheidung von Kohle zu einem anfangs lichtgelben, später braunen, theerartig riechenden Oele. Aufser im Weingeist, in dem er sehr wenig löslich ist, löst er sich in denselben Flüssigkeiten wie der Scheererit; alle diese Lösungen sind aber im durchfallenden Lichte rothbraun, im reflectirten lauchgrün.

Nachschrift.

Allem Vermuthen nach ist die im Aeußern dem Paraffin ähnliche Substanz, welche Hr. Fikentscher zu Redwitz (Franken) in Rissen und Spalten eines Föhrenholzes, das aus einem augenscheinlich aus Ueberresten von Haseln-, Birken-, Erlen- und Fichtenholz gebildeten Torf herstammte, gefunden hat, und welche ich selbst im verwichenen Herbst bei diesem kenntnißreichen Chemiker zu sehen Gelegenheit hatte, identisch mit dem Scheererit von Utnach. Nach einer Untersuchung vom verstorbenen Trommsdorff hat diese Substanz ein spec. Gewicht von 0,88, und unterscheidet sich in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten nur durch den Schmelzpunkt, der bei 86°R . liegt, vom Paraffin, das schon bei 53°R . schmilzt. In der Zusammensetzung weicht sie aber deutlich von diesem ab, denn eine Analyse, unternommen nach Liebig's Methode vom

jüngeren Trommsdorff, gab 92,429 Kohle und 7,571 Wasserstoff, entsprechend der Formel CH , und übereinstimmend mit dem Resultat des Hrn. Kraus. (*Ann. d. Pharm.* Bd. XXI S. 128.)

Was den Ozokerit (das fossile Wachs aus der Moldau) betrifft, so ist dasselbe, nach Magnus (*Ann. de chim. et de phys. T. LV p. 218*), ein inniges Gemenge von zwei mechanisch nicht zu trennenden Substanzen, von denen die eine in Alkohol löslich ist, die andere aber nicht. Diefs Gemenge schmilzt bei 82°C. , und besteht, nach M., aus 85,75 Kohlenstoff und 15,15 Wasserstoff. — Neuerdings hat Hr. Malaguti (*Compt. rend. T. IV p. 410*) den Ozokerit durch wiederholte Behandlung mit Alkohol in zwei Substanzen zerlegt, eine, die bei 90°C. schmilzt und das spec. Gewicht $=0,957$ (bei $17^{\circ},5 \text{C.}$), und eine andere, deren Schmelzpunkt etwa 75°C. und spec. Gewicht $=0,852$ (bei 20°C.) ist. Die erstere bestand aus 85,87 Kohlenstoff und 14,13 Wasserstoff. Bei trockner Destillation gab der Ozokerit 74,01 Oel, 12,55 krystallinische Substanz, 10,34 Gase und 3,10 kohligen Rückstand. Die krystallinische Substanz schmolz bei 56 bis 58°C. , hatte eine Dichtigkeit $=0,904$ (bei 17°C.), und besafs sonst meistens die Eigenschaften des Paraffins, weshalb Hr. M. es *Paraffine* nennt. Im Mittel zweier Analysen bestand es aus 85,9 Kohlenstoff und 14,1 Wasserstoff. — Aehnliche Producte bekam Hr. Laurent bei trockner Destillation des bituminösen Schiefers von Autun. Die aus dem erhaltenen Oel, durch Erkaltung bis -10°C. abgeschiedene krystallinische Substanz, schmolz bei 33°C. , war sehr löslich in Aether, unlöslich in kaltem Alkohol, unangreifbar durch Mineralsäuren, überhaupt in den Eigenschaften ganz den dem Paraffin analog, und bestand aus 85,745 Kohlenstoff und 14,200 Wasserstoff (*Annal. de chim. et de phys. T. LIV p. 392*). P.

XVI. *Der Edwardsit, ein neues Mineral;
vom Prof. Shepherd in Süd-Carolina.*

Der Edwardsit findet sich in Connecticut, in der Grafschaft Norwich, an den Fällen des Yantic, in Gneis, eingewachsen in Bucholzit, der hier kleine Lager zu bilden scheint, in welchem auch rother Feldspath, schwarzer Glimmer und, selten, kleine Krystalle von blauem Korund vorkommen. Hinsichtlich der Gröfse seiner Fasern steht dieser Bucholzit in der Mitte zwischen dem von Chester in Connecticut (sog. Sillimanit) und dem von Chester bei Philadelphia (sog. Fibrolit). Die Krystalle des neuen Minerals (das seinen Namen zu Ehren des Gouverneurs von Connecticut, Hrn. Edwards, erhalten hat) sind selten länger als ein Drittelzoll und dicker als ein Sechstelzoll; sie gleichen, bis zum Verwechseln, dem Zirkon. Ihre Gestalt ist die eines schiefen geschobenen Prisma's von etwa 95° mit Abstumpfungen der scharfen Seitenkanten ($137^{\circ} 30'$), und, bei sehr kleinen Krystallen, mit vierseitiger, auf die Kanten gesetzter Zuspitzung. Spaltbarkeit parallel den Grundflächen zuweilen deutlich, gewöhnlich aber uneben, parallel der längeren Diagonale aber sehr vollkommen. Die allgemeine Oberfläche nicht sehr glatt. Glas- bis Demantglanz. Farbe hyazinthroth. Strich weifs. Durchsichtig bis durchscheinend. Härte = 4,5. Spec. Gewicht = 4,2 bis 4,6. — Vor dem Löthrobre verliert es seine rothe Farbe, wird perlgrau, mit einem Stich in's Gelbe, und schmilzt sehr leicht an den Kanten zu einem durchsichtigen Glase. In Borax löst es sich allmählig und bildet eine Kugel, die, warm, hell gelblichgrün, erkaltet aber farblos ist. Auf Platinblech, mit Schwefelsäure benetzt, färbt es die Flamme grün. Selbst gepulvert greift Königswasser es wenig an. Nach der Analyse des Prof. S. besteht es aus: Ceroxydul 56,53, Phosphorsäure 26,66, Zirkonerde 7,77, Thonerde 4,44, Kieselerde 3,33, Eisenoxydul, Beryllerde, Spuren von Magnesia (mit Einschluss des Verlustes) 1,27. (*Phil. Mag. Ser. III Vol. XI p. 402.*)

XVII. Ueber das Vorkommen des Gieseckits und über die Identität desselben mit dem Eläolith und Nephelin; von Dr. T a m n a u in Berlin.

Bei meiner letzten Anwesenheit in Copenhagen hatte ich Gelegenheit, die schönen und interessanten oryktognostischen und geognostischen Reihen grönländischer Mineralien durchzusehen, die in früherer Zeit durch Giesecke, in den letzten Jahren aber durch den Hrn. Dr. Pingel dorthin gekommen waren. — Eine ungemein vollständige Folgereihe von Gieseckit, zum Theil in einem viel frischeren Zustande, als man ihn gewöhnlich in den deutschen Sammlungen findet, hat mich zu der Ueberzeugung gebracht, daß der Gieseckit dem Nephelin zugehört und mit demselben identisch ist, und die Untersuchungen, die ich Gelegenheit hatte damit vorzunehmen, haben diese Ueberzeugung bestätigt. Im frischen Zustande gleicht der Gieseckit vollkommen dem grünen Eläolith von Laurwig in Norwegen, und in seinen verschiedenen Abänderungen bildet er ein interessantes und merkwürdig verbindendes Mittelglied zwischen dem bekannten Nephelin vom Katzenbuckel im Odenwalde und den Eläolithen des südlichen Norwegens.

Der Gieseckit ist nicht selten in den verschiedenen Mineraliensammlungen. Ich übergehe daher seine Beschreibung, und will hier nur bemerken, daß ich an einem isolirten Krystall in der Königlichen Sammlung in Copenhagen, aufser den gewöhnlichen Flächen eines sechsseitigen Prisma's mit gerade angesetzter Endfläche, noch eine sechsseitige Pyramide, wenn auch nur in schwachen Andeutungen, wahrgenommen habe. Eine Messung war nicht möglich, und ich kann daher nicht sagen, ob diese

Pyramide mit derjenigen identisch ist, die so häufig an dem Nephelin vom Vesuv erscheint.

Der Gieseckit findet sich im Distrikte von Julianenhaab, einer der bedeutendsten dänischen Faktoreien in Grönland. Die große Halbinsel, auf der Julianenhaab liegt, wird von zwei Meerbusen gebildet, die sich tief in's Land hinein erstrecken, und von denen der nördliche Tunnulliorbik-Fiord, der südliche aber Igalikko-Fiord heisst. (Man vergleiche die kleine beigegefügte Karte auf Taf. II.) Das nordwestliche Ufer des letzteren besteht aus einem dunkelrothen Sandstein, der Anhöhen von 1500 bis 2000 Fufs Höhe bildet, und der sehr häufig von mächtigen Porphyrgängen — theils von Hornstein, theils von Grünsteinporphyr — durchbrochen wird. Nicht selten gehen diese Porphyrgänge über die höchste Höhe des Sandsteins hinaus, und bilden eine Art Kamm über dem Gipfel derselben. Versteinerungen hat man in dem Sandstein nicht wahrgenommen, wohl aber abgerundete Gerölle von Quarz und Granit, die conglomeratartig in demselben eingemengt sind. Dieser Sandstein dürfte mit dem in Deutschland sogenannten rothen Todtliegenden identisch seyn, und erstreckt sich weit nach Norden und nach Nordosten in's Land hinein, wo man seine Gränze noch nicht erreicht hat. Der ihn durchsetzende Porphyr ist theils von einer braunen Farbe, wenn das Grundgestein Hornstein, theils von einer grünen Farbe, wenn Grünstein die Hauptmasse bildet. In beiden Fällen ist er mit sehr vielen kleinen Feldspathkrystallen gemengt, von denen ich indessen in diesem Augenblick noch nicht zu bestimmen wage, ob er dem eigentlichen Feldspath, oder einer anderen Species dieser großen Familie, — vielleicht dem Albit, — zugehört. Allerdings sind mir darin Zwillinge vorgekommen, die nach dem Carlsbader Gesetz mit der Fläche *M* zusammengesetzt waren, und bei einigen Stücken sah man deutlich, daß der Glanz der beiden Individuen auf der Fläche *P* nicht zusam-

menfiel, dafs man daher nicht mit dem gewöhnlichen Feldspath zu thun habe. An anderen Exemplaren war jedoch jener Unterschied wieder so höchst unbedeutend, dafs ich an der letzten Meinung wieder irre geworden bin. — Fremde Mineralien enthalten diese Porphyre nicht.

Der Igalikko-Fiord theilt sich an seinem Ende in zwei Arme, von denen der nördliche den Namen des ganzen Fiords beibehält, der südliche aber bei den Grönländern zwei Namen führt, nämlich Kaksiarsuk, oder auch Kujardlik. Beide Arme werden durch eine nicht ganz flache Landzunge von einander getrennt, die Akkulliarusik genannt wird, und die aus Sand, mit sehr vielen Geschieben und Geröllen untermischt, besteht. Unter diesen Geschieben zeichnen sich sehr viele Porphyre aus, und hier, ziemlich nahe an der äufsersten Spitze der Landzunge, ist es, wo man den Gieseckit nicht in anstehenden Felsen, sondern in diesen losen Geschieben gefunden hat. In einem dunkelbraunen Grundgestein liegen Gieseckit- und röthliche Feldspath-Krystalle in grofser Menge porphyrtartig eingesprengt. Der rothe Feldspath ist mitunter in höchst zierlichen Krystallen ausgebildet, die zwar nur die gewöhnlichen Flächen zeigen, die aber so scharf und schön sind, wie man sie nur von irgend einem anderen Ort sehen kann. Der Gieseckit kommt hier in den bekannten Krystallen vor, die sich leicht aus dem Porphyr herauslösen lassen. — Etwa eine halbe Viertelstunde nordwestlich von der äufsersten Spitze der Landzunge, am Ufer des nördlichen Armes des Igalikko-Fiords, nehmen diese Porphyrgeschiebe eine dunklere, graulichschwarze Farbe an; sie sind fester, weniger leicht zersprengbar, und haben überhaupt ein frischeres, weniger verwittertes Aussehen. Weder die Feldspathe, noch die Gieseckite lassen sich hier zu isolirten Krystallen heraus schlagen, letztere zeigen jedoch auf ihren Durchschnitten auf das Allerdeutlichste ihre Krystallform.

Der Gieseckit befindet sich hier in einem ungleich frischeren Zustande, und zeigt die auffallendste Aehnlichkeit mit gewissen Varietäten des norwegischen Eläoliths. Ganz diese ölgrüne, zuweilen in's Röthliche übergehende Farbe, ganz dieser ausgezeichnete Fettglanz. Das Ganze bildet einen der schönsten Porphyre, die mir vorgekommen sind, und dürfte vielleicht von den Geognosten als eine besondere Felsart aufgenommen werden.

Alles dasjenige, was ich hier über die geographischen und geognostischen Verhältnisse des Gieseckits gesagt habe, so wie auch die einzelnen Data, aus denen ich die kleine beiliegende Karte zusammengestellt habe, verdanke ich den gütigen mündlichen Mittheilungen meines hochgeehrten Freundes, des Hrn. Dr. Pingel, der sich längere Zeit in jenen öden Gegenden aufgehalten hat, und der mir erlaubt hat, seine Mittheilungen auf diese Weise zu benutzen.

Betrachten wir nun die chemischen Verhältnisse des Gieseckits zum Eläolith und Nephelin. Wir besitzen folgende Analysen:

Analyse nach:	Kiesel.	Thon.	Natron.	Kali.	Wasser.	Kalk.	Mangan u. Eisenoxyd.	Eisenoxyd.	Talk und Mangan- oxydul.	Gesamt- betrag.
Nephelin, L. Gmelin	43,36	33,49	13,36	7,13	1,39	0,90	1,50	-	-	101,13
Eläolith, C. G. Gmelin	44,19	34,42	16,88	4,73	-	0,52	1,34	-	-	102,08
Gieseckit, Stromeyer	46,07	33,82	-	6,20	-	-	-	3,35	2,35	91,79

Während der Gehalt an Kiesel und Thonerde vollkommen genau übereinstimmt, scheint der Gieseckit durch den Mangel an Natron abzuweichen. Allein bei den Analysen von Stromeyer sind 8 bis 9 Proc. verloren gegangen, während die beiden andern Zerlegungen 1 bis 2 Procent Ueberschufs zeigen. Es scheint mir nicht ganz unwahrscheinlich, dafs bei der Analyse des Gieseckits

der Natron- und Kaligehalt nicht genau ermittelt wurde. — Ueberdies sind nicht die erst neuerdings bekannt gewordenen frischen Varietäten dieses Fossils zerlegt worden, sondern die früher bekannten, etwas verwitterten, und es ist leicht möglich und sogar wahrscheinlich, daß die Verwitterung auf die Verminderung des Natrongehalts eingewirkt hat.

Das specifische Gewicht ist bei diesen Mineralien vollkommen gleich. Es wird angegeben:

2,76 für den Nephelin, nach L. Gmelin;

2,56 für denselben, nach Mohs;

2,589 für den Eläolith, nach Haidinger;

2,78 für den Gieseckit, nach v. Leonhard.

Was die Härte anbetrifft, so besitzen die frischen Varietäten vollkommen die Härte des Nephelin und des Eläolith, der verwitterte zeigt allerdings einen geringeren Härtegrad, doch ist der Unterschied auch hier nicht von großer Bedeutung.

Nach dem Gesagten glaube ich, daß der Gieseckit nicht ferner seine Stelle in der Nähe des Pinit, wo man ihn in den oryktognostischen Sammlungen gewöhnlich eingereiht findet, behalten wird, sondern, daß man ihn vielmehr als eine Varietät des Nephelin und des Eläoliths dieser Species zuordnen muß.

Von dem neuerdings aufgefundenen frischen Gieseckit befinden sich einige Stücke in meiner Sammlung, und es wird mir ein besonderes Vergnügen gewähren, sie denjenigen Mineralogen, die sich dafür interessiren, zur eigenen Anschauung vorzulegen.



XVIII. *Ueber das doppeltchromsaure Chromhyperchlorid; von Philipp Walter aus Krakau.*

(Vorgelegt der Pariser Academie am 27. Nov. 1837.)

Diese merkwürdige, von Hrn. Berzelius entdeckte, und weil sie, bei Berührung mit Wasser, in Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure zerfällt, von ihm Chromhyperoxyd genannte Verbindung ist erst in neuerer Zeit der Gegenstand einer gründlichen Untersuchung geworden. Die richtige Kenntniß ihrer Zusammensetzung verdanken wir Hrn. Heinrich Rose, und das Studium dieses Körpers diente diesem ausgezeichneten Chemiker als Ausgangspunkt zur Untersuchung ähnlicher Körper, wobei es sich ergab, daß das Wolframhyperchlorid wolframsaures Wolframhyperchlorid, und das Molybdänhyperchlorid molybdänsaures Molybdänhyperchlorid ist, so daß diese Körper in eine neue Klasse von Verbindungen zu setzen sind, von denen das doppeltchromsaure Chromhyperchlorid gewissermaßen als Typus dienen kann. Dieser Körper, dem die ausgezeichnetsten Chemiker unserer Zeit, die HH. Dumas, Rose, Berzelius, bereits ihre Aufmerksamkeit widmeten, konnte nur wenig Neues für mich übrig lassen, und wenn ich dennoch an ihn ging, wenn ich dennoch einige Versuche zur Vervollständigung seiner Geschichte unternahm, so geschah es nur durch Ermunterung eines dieser Chemiker, die mich mit ihrem Wohlwollen und ihrer Freundschaft beehren.

Die Darstellung dieser Verbindung ist mir auf folgendem Wege beständig gelungen. In eine tubulirte Glasretorte brachte ich ein inniges und sehr fein gepulvertes Gemenge von 100 Th. geschmolzenen Kochsalzes und 168 Th. neutralen chromsauren Kalis, legte einen

Vorstofs und eine Vorlage mit zwei Tubulaturen an, und goß durch eine in der Tubulatur der Retorte angebrachte S-förmige Röhre 300 Th. concentrirter Schwefelsäure hinzu. Die Wirkung ist vom Beginn an sehr lebhaft, es entwickeln sich dicke rothe Dämpfe, von vielem Chlor begleitet. Ich kühlte die Vorlage bestmöglich ab, um die Dämpfe zu verdichten, und sah wirklich aus der in einer der Tubulaturen dieser Vorlage befestigten Röhre nur Chlorgas entweichen. Man muß die Säure nach und nach hinzugießen, weil man sonst einen Verlust an rothen Dämpfen zu befürchten hat, und weil überdies die Masse leicht emporsteigt, und in den Vorstofs und die Vorlage übergeht. Nachdem alle Säure zugesetzt worden, erhitze ich das Ganze sehr gelinde, und fuhr fort die Temperatur zu steigern, bis gelbe Dämpfe anfangen sich zu zeigen; dann war die Operation beendet.

Man findet in der Vorlage eine intensiv rothe Flüssigkeit und einen festen Körper, welcher, nach Herrn Dumas, eine Verbindung derselben Flüssigkeit mit Chlor ist. Durch Abgießen sondert man den einen von dem andern, und wenn man die rothe Flüssigkeit einer Destillation unterwirft, welche man jedoch nicht bis zu Ende treiben muß, so erhält man eine Flüssigkeit, deren Siedpunkt constant ist.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist von herrlich blutrother Farbe, flüchtig und stark rauchend; mit Wasser in Berührung gebracht, fällt sie darin in ölig aussehenden Tropfen zu Boden, und verwandelt sich in Chlorkwasserstoffsäure und Chromsäure; ihr Siedpunkt ist beständig, und liegt, unter 0^m,76, bei 118° C.; ihr specifisches Gewicht bei 21° C. ist 1,71. Sie greift das Quecksilber lebhaft an, und daher muß man, bei Bestimmung des specifischen Gewichts ihres Dampfes, die Berührung mit diesem Metall vermeiden, und den Ballon nicht unter demselben öffnen. Sie wird vom Schwefel zersetzt, verpufft mit Phosphor, löst Chlor und Jod auf, und ver-

bindet sich mit Ammoniak unter Lichtentwicklung. Eine kleine Menge mit concentrirtem Alkohol in Berührung gebracht, verbindet sich mit ihr unter heftiger Explosion, und der entzündete Alkohol wird gewaltsam fortgeschleudert.

Dieser Körper ist schon von Hrn. Heinrich Rose analysirt, dessen Genauigkeit in dieser Gattung von Untersuchungen hinreichend bekannt, als daß ich etwas anderes thun, als die Resultate dieses gewandten Chemikers bestätigen konnte. Ich brachte 2,078 Grm. dieser Verbindung in ein Fläschchen, und öffnete dieses unter einer hinreichend großen Menge Wasser, mit dem eine Porcellanschale gefüllt war. Da der Hals des Fläschchens ziemlich eng war, so konnte das doppeltchromsaure Chromchlorid nur nach und nach mit dem Wasser in Berührung kommen, und dadurch war ich im Stande, die Zersetzung so zu verlangsamen, daß sie eine halbe Stunde dauerte, und, wenigstens für den Geruch, jeder Verlust vermieden wurde. Die strohgelbe Lösung wurde mit einem Ueberschuß einer sehr sauren Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wodurch Chlorsilber, gemengt mit chromsaurem Silberoxyd, niederfiel. Um letzteres zu entfernen, fügte ich noch Salpetersäure hinzu und kochte damit das Ganze gelinde. Das chromsaure Silberoxyd löste sich nun, und der Niederschlag nahm eine weiße Farbe an. Etwas erkaltet, aber noch heiß, filtrirte ich die Flüssigkeit, und wusch den Niederschlag mit Wasser, das durch Salpetersäure angesäuert worden. Der gewaschene, getrocknete und geschmolzene Niederschlag wog 3,807 Grm., entsprechend 0,939 Grm. oder 45,19 Procent Chlor. Eine zweite Analyse, mit 2,934 Grm. der Verbindung auf die nämliche Weise angestellt, gab 5,36 Grm. Chlorsilber, entsprechend 1,322 Grm. oder 45,06 Proc. Chlor.

3,0485 Grm. wurden durch Wasser zersetzt, die Lösung mit etwas Alkohol vermischt und abgedampft, bis

aller Aethergeruch verschwunden war, dann Ammoniak hinzugesetzt, fast bis zur Trockne abgedampft, die Masse im Wasser aufgenommen, und der Niederschlag wieder auf ein Filtrum gebracht. Das gewaschene und geglühte Chromoxyd wog 1,507 Grm., entsprechend 1,056 Grm., oder 34,68 Proc. Chrom.

Eine zweite Analyse, mit 2,685 Grm. angestellt, gab 1,34 Grm. Chromoxyd, entsprechend 0,9394 Grm. oder 34,98 Proc. Chrom.

2,231 Grm. zersetzte ich durch einen Ueberschuss von Wasser, sättigte die Lösung mit Ammoniak und versetzte sie mit salpetersaurem Baryt. Der gelbe Niederschlag von chromsaurem Baryt ward abfiltrirt, möglichst schnell auf ein zuvor gewogenes Filtrum gebracht und beständig gewaschen. Getrocknet, bis er nichts mehr verlor, wog er 3,784 Grm. Diese Menge chromsauren Baryts enthielt 1,533 Grm. Chromsäure, und darin 0,827 Grm. Chrom. Hienach enthält also die Verbindung 37,08 Procent. Chrom.

Die mittlere Menge des Chlors, nach den beiden Analysen, ist = 45,14 Proc. Die mittlere Menge des Chroms, nach den drei Analysen, = 35,58. Nach diesen Analysen besteht also das doppelchromsaure Chlorhyperchlorid, übereinstimmend mit dem von Hrn. H. Rose erhaltenen Resultat, aus:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.	
Chrom	35,58	35,37	3	1055,457
Chlor	45,14	44,51	6	1327,950
Sauerstoff	19,28	20,12	6	600,000
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00		<hr/> 2983,407

entsprechend der Formel $2\text{CrO}^3 + \text{CrCl}^6$.

Da die Verbindung flüchtig ist und einen beständigen Siedpunkt besitzt, so war ich neugierig, ihr Atomgewicht durch Bestimmung des specifischen Gewichts ihres Dampfs zu prüfen. Diese, durch Hrn. Dumas so glück-

lich vereinfachte Operation, bot mir indeß, wegen der Natur des Körpers, viele Schwierigkeit dar, so daß sie mir anfangs immer mißglückte. Die rothen Dämpfe nämlich, die sich in dem ausgezogenen Halse verdichteten, griffen das Glas an und machten es unschmelzbar. Vergebens suchte ich durch eine größere Dicke des ausgezogenen Halses diesem Uebelstande abzuhelpfen. Auch war ich nicht glücklicher, als ich den Hals eine größere Länge als gewöhnlich gab, oder ihn so weit verkürzte, daß er nur eben zum Oelbade herausragte. Gewöhnliche Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln, die ich anwenden wollte, sprangen am Boden wegen ungleicher Dicke des Glases; gewöhnliche Ballone dagegen, ausgezogen, so daß der Hals ausgeschliffen und mit einem Stöpsel verschlossen werden konnte, sprangen im Moment, wo ich versuchte sie zu verschließen, wahrscheinlich an dem Orte, wo ich den Stöpsel einsetzte, weil die Glastheilchen des erhitzten Halses eine andere Anordnung angenommen, als die des Bauchs, welcher kalt blieb, und dadurch die unbedeutendste Temperaturveränderung den Hals sprengte. Diese Ansicht bestätigte sich, denn als ich Ballons von gewöhnlicher Größe nahm, deren Hals schon auf der Hütte ausgezogen worden war, verschwand dieser Uebelstand gänzlich. Daher bediente ich mich denn zur Bestimmung der Dichte des Dampfs dieser Verbindung eines Ballons von gewöhnlicher Capacität, versehen mit einem Hals und einem eingeschliffenen Stöpsel, der luftdicht schloß, und ich glaube, dieß Mittel kann auch zur Bestimmung der Dichte des Dampfes ähnlicher Körper angewandt werden. Da, wegen der Größe der Oeffnung des Halses, die Luft während der Operation zu leichtem Zutritt hatte, so setzte ich den Stöpsel locker auf, nachdem ich einen Asbestfaden eingeschoben hatte, zog diesen Faden nach Beendigung der Operation heraus, und drückte alsdann den Stöpsel fest ein. Ueberdies muß der Ballon so weit wie möglich vom Oelbade umgeben seyn, weil

sich sonst um die Oeffnung ein Absatz vom doppeltchromsauren Chromhyperoxyd bildet, welcher die Verschliefung des Ballons unmöglich macht, und die Operation mislingen läßt. Der Ballon ward unter Wasser geöffnet; allein da der Druck, wegen des Vacuums im Ballon, bedeutend war, so sah ich mich genöthigt, den Bauch des Ballons vorsichtig mit heifsem Wasser zu benetzen, und dadurch gelang es dann, den Ballon ohne Weiteres zu öffnen.

Hier die Data eines Versuches:

Druck $= 0^m,76$,

Temperatur der Luft 25° C.

Temperatur des Oelbades $143^{\circ},7$ C.

Gewichtsüberschuß des Ballons 1,017 Grm.

Luftrückstand 10 C. C. bei 25° C.

Volum des Ballons 280 C. C.

Hieraus ergibt sich die Dichte des Dampfs $= 5,9$; mittelst der Formel $2\text{Cr O}^3 + \text{Cr Cl}^6$ findet man sie $= 5,48$, denn:

3 Vol. Chrom	11,6433
6 - Chlor	14,6760
6 - Sauerstoff	6,6156
	<hr/>
	$32,9349 = 6 \times 5,48.$

Jedes Atom doppeltchromsauren Chromhyperchlorids entspricht also 6 Volumen Dampf; und wenn das Resultat des Versuches etwas von dem der Rechnung abweicht, so muß man dies der Schwierigkeit der Operation zuschreiben.

Die Zusammensetzung und die Dampfdichte des doppeltchromsauren Chromhyperchlorids stimmen also darin überein, diesen Körper als eine Verbindung von Chromsäure und Chromhyperchlorid zu betrachten; man kann indeß noch eine andere Ansicht für seine Constitution fassen, die, ohne mit seiner Zusammensetzung oder Dampfdichte in Widerspruch zu stehen, seine merkwürdigen

Kennzeichen und seine geringe Stabilität vielleicht noch besser erklärt. Hr. Thompson, der diesen Körper schon vordem analysirte, hat eine ganz besondere Meinung über seine Constitution ausgesprochen, betrachtet ihn nämlich als bestehend aus Chromsäure und Chlor, und nennt ihn daher »*Chloro-chromic acid*«; allein diese Meinung ist unhaltbar gegen den Einwurf des Hrn. H. Rose, daß die Verbindung alsdann 10 Proc. Chlor mehr enthalten müßte, als die Analyse giebt. Wenn man aber, statt diese Verbindung als gebildet aus Chromsäure und Chlor zu betrachten, annimmt, sie bestehe aus CrO^2 , und Chlor CrO^2 sey das Radical der Chromsäure, die dann $\text{CrO}^2 + \text{O}$ würde, und spiele die Rolle eines einfachen Körpers nach Art des Kohlenoxyds und Benzoyls; wenn man ferner diese Verbindung als analog der Chloroxycarbonsäure, und das Chlor als Stellvertreter desjenigen Sauerstoffs, welches sich außer dem Radical in der Chromsäure befindet, ansieht; so kann man diesen Körper durch die Formel $\text{CrO}^2 + \text{Cl}^2$ ausdrücken, welche sowohl mit der gefundenen Dichte als Zusammensetzung übereinstimmt. In der That gäbe die Analyse, nach dieser Formel berechnet, das Resultat:

1 At. Chrom	351,819	35,87
2 - Chlor	442,650	44,51
2 - Sauerstoff	200,000	20,12
	<hr/> 994,469	<hr/> 100,00.

Und was die Dichte des Dampfs betreffe, so hätte man nach derselben Formel:

1 Vol. Chrom	3,8811
2 - Chlor	4,8920
2 - Sauerstoff	2,2078
	<hr/> 10,9809 = $2 \times 5,49$.

Allein hier würde jedes Atom des Körpers nur 2 Volumen Dampf entsprechen. Dieser Körper läßt sich also

also als eine eigenthümliche Säure betrachten, welche man mit dem Namen » *Chloroxychromsäure* belegen könnte. Erwägt man, daß das Chromhyperchlorid nicht für sich existirt, daß die analogen Verbindungen nur von den Säuren gebildet werden, welche drei Atome Sauerstoff enthalten, untereinander isomorph sind, und sämmtlich nach der Hypothese des Hrn. Persoz durch die Formel $RO^2 + O$ ausgedrückt werden können, erwägt man ferner die Leichtigkeit, mit der sich dieser Körper in Berührung mit anderen Körpern zersetzt, und seine geringe Stabilität, so muß diese Ansicht über die Zusammensetzung des Körpers, die überdies verschiedene Reactionen so gut erklärt, als sehr wahrscheinlich erscheinen.

XIX. *Chemische Untersuchung des chinesischen und javanischen Thees; von G. J. Mulder.*

(Auszug aus einer vom Verfasser mitgetheilten Abhandlung aus dessen *Natuur- en Scheikundig Archief, Jaargang 1835, St. 5.*)

Bei einer chemischen Untersuchung des Thees darf man sich nicht bloß auf den chinesischen beschränken, sondern muß auch den jetzt aus unseren ostindischen Besitzungen herkommenden in Rücksicht nehmen. Dieser letztere gab vorzüglich zu dieser Untersuchung Anlaß.

I. Analyse von vier Theesorten.

Bekanntlich wird der Thee nicht an der Sonne gedörret, sondern künstlich getrocknet, und also einem höheren Wärmegrad ausgesetzt. Weniger allgemein bekannt ist es jedoch, daß der grüne und der schwarze Thee von derselben Pflanze gewonnen werden, und der Unterschied zwischen beiden bloß durch die verschiedene Bereitungsweise hervorgerufen wird. Auch die Ver-

schiedenheit der einzelnen Arten des grünen und des schwarzen Thees, obwohl zum Theil von der Verschiedenheit des Bodens und des Klimas bewirkt, rühren hauptsächlich her von der Zeit, in welcher die Blätter abgepflückt werden, und von deren nachheriger Behandlungsweise. Im grünen Thee finden wir das Blatt am wenigsten verändert, im schwarzen dagegen stark getrocknet, wie diess auch unsere Analyse näher darthun wird. Wir haben daher nur einige der bekannteren Sorten untersucht, nämlich Haysan-Thee (grünen Thee) und Congo-Thee (schwarzen Thee), beide sowohl von China als von Java.

1) Flüchtige Bestandtheile.

a) *Wasser*. Die genannten Theesorten, von denen die grünen, wie die schwarzen, unter sich, ganz das nämliche Aeufserere hatten, wurden mehre Tage an einem 100° C. warmen Ort aufbewahrt, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren. Aller Theegeruch war nun verschwunden, und der Verlust an Wasser und ätherischem Oel betrug:

beim chinesischen Haysan	4,44 Proc.
- - - Congo	4,48 -
- javanischen Haysan	4,00 -
- - - Congo	3,88 -

Hieraus folgt erstlich, dafs wenn die beiden Haysan-Sorten und die beiden Congo-Sorten, jede für sich, gleich viel ätherisches Oel enthalten, der javanische Thee weniger hygroskopisch ist als der chinesische. Diese Verschiedenheit rührt keinesweges von der verschiedenen Trocknungsweise her, da die Congo-Sorten viel stärker getrocknet werden als die Haysan-Sorten, und zwischen beiden nur ein geringer Unterschied im Wassergehalt vorhanden ist. Die Ursache liegt also entweder in dem verschiedenen Alter der Blätter, und dann müßten die chinesischen die jüngeren seyn, oder es steht

mit der Zusammensetzung der Blätter in Verbindung, wie wir dies näher zeigen werden. Ferner ergibt sich aus dem Obigen, daß der Thee, sowohl der grüne als der schwarze, künstlich getrocknet worden ist, weil er sonst, nachdem er unserer feuchten Atmosphäre ausgesetzt war, weit mehr Wasser hätte verlieren müssen.

b) *Thee-Oel*. Wenn gleich der Thee einen starken Geruch besitzt, so darf man doch nicht schliesen, daß man viel ätherisches Oel daraus werde absondern können. Im Gegentheil die Pflanzentheile, welche einen starken Geruch haben, verlieren viel beim Trocknen, und geben deshalb bei der Untersuchung im Ganzen wenig. Es ist unmöglich die Menge eines solchen Oels mit grosser Genauigkeit zu bestimmen, und man muß schon zufrieden seyn, wenn man es überhaupt abscheiden und seine Menge näherungsweise bestimmen kann. Wir verfahren folgendermaßen:

250 Grm. Thee wurden mit 250 Grm. Kochsalz und 1500 Grm. Wasser in einer Glasretorte vermischt und 500 Grm. übergezogen. Das Destillat war mehr oder weniger milchig und roch stark betäubend nach Thee. Die Hälfte davon, also 250 Grm., wurde mit eben so viel Kochsalz gemischt und abermals überdestillirt; es gab ein noch ölreicheres Wasser, aber kein abgeschiedenes Oel. Die andere Hälfte wurde mit Aether übergossen. Der wieder abgeschiedene Aether roch stark nach Theeöl, das Wasser, das hell geworden war, nicht mehr. Der Aether wurde in einer kleinen Retorte mit Chlorcalcium bei gelinder Wärme übergezogen, um das beigemischte Wasser zurückzuhalten. Als noch eine halbe Unze davon übrig war, wurde diese vom Chlorcalcium abgossen, und in einem Schälchen freiwillig verdampfen gelassen. Nun verflüchtigte sich der Aether, und das Oel blieb zurück, wenn auch nicht gänzlich, doch größtentheils. Das zurückgebliebene Theeöl roch stark, und verwandelte sich schnell in Harz.

Thee, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, gab ein Destillat von sehr schwachem Theeegeruch, und keine Spur von Oel in den zuerst übergegangenen Tropfen. Diese zur Ausscheidung von ätherischem Oel aus Saamen so sehr bewährte Methode ist also hier nicht anwendbar.

Die beste Methode zur Abscheidung des Theeöls scheint mir demnach die zu seyn, dafs man Thee mit lauwarmem Aether in verschlossenen Gefäfsen digerirt, und aus dem ätherischen Aufguß das Oel absondert.

Die Methode von Bonastre (*Journ. de Pharm.* 1831, T. XVII p. 108) scheint weniger zweckmäfsig zu seyn. Er gebrauchte nämlich Alkohol, infundirte damit Myrrhe, und liefs dieses Infusum bei gewöhnlicher Sonnenwärme aus einer Retorte überdestilliren, wozu eine Zeit von drei Monaten, von Ende Juli bis anfang October, erforderlich war. Der lange Zeitraum, währenddessen nothwendig viel Oel verfliegen mufs, und die geringe Flüchtigkeit des Alkohols schreckte mich von dieser Methode ab.

Ich digerirte demnach 100 Grm. von jeder der genannten Theesorten mit 1 Liter vollkommen reinen Aethers lauwarm im verschlossenen Kolben, gofs nach 48 Stunden den ätherischen Aufguß ab, und zog den Aether bei 25° C. auf einem Wasserbade über, bis ungefähr 3 Unzen in der Retorte zurückblieben. Dann wurde ein anderer Recipient vorgelegt, eine Unze destillirten Wassers in die Retorte gethan, und das Ganze in einem kochenden Bade von einer Kochsalzlösung zur völligen Trockne überdestillirt. Das Gemenge von Aether und Wasser wurde, gut umgeschüttelt, aus der Vorlage in einen Scheidetrichter gebracht, das Wasser abgezapft, zu dem Aether Chlorcalcium gethan, um ihm das aufgenommene Wasser zu entziehen, und nun der Aether in einem Glasschälchen der freiwilligen Verdampfung aus-

gesetzt. Auf diese Weise wurden von 100 Thee erhalten an Oel:

Chinesisch. Haysan	0,79	Java-Haysan	0,98
- Congo	0,60	- Congo	0,65.

Ueber den Unterschied in der Menge dieses Oels werden wir weiterhin sprechen.

2) Nichtflüchtige Bestandtheile. a) Organische.

Im Thee findet sich ein Stoff, der bisher noch zweifelhaft seyn konnte, da er nur von einem einzigen Chemiker beschrieben wurde. Es ist das Thein von Oudry ¹⁾. Wir haben auf mehrfache Weise gesucht dasselbe aus dem Thee zu gewinnen, doch nur bei einer derselben, der von Oudry, die Quantitäten aufgezeichnet, und diese wollen wir hier zuerst beschreiben.

250 Grm. von jeder der vorhin genannten Theesorten wurden mit 4 Kl. Wasser, worin 60 Grm. Kochsalz aufgelöst worden, 48 Stunden lang kalt (bei 4° bis 12° C.) digerirt. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde abfiltrirt und zur Trockne verdampft, und nun der Rückstand so lange mit Alkohol von 34° Pharm. Belg. ausgezogen, bis derselbe beinah alle Farbe verloren hatte. Der Alkohol wurde fast ganz abdestillirt und der Rest eingedickt, dann das alkoholische Extract in Wasser gelöst und mit gebrannter Magnesia gekocht, die Flüssigkeit filtrirt, und bis zur Consistenz eines dünnen Syrops abgedampft. Nachdem dieser Syrup einige Tage gestanden, hatten sich viele kleine Krystalle von Thein darin gesammelt.

Das Extract, welches nach wiederholter Eindampfung keine Krystalle mehr giebt, hat Oudry nicht weiter untersucht. Wir erhielten, indem wir es mit Aether ausgezogen, eine neue, viel gröfsere Quantität Thein, wäh-

1) *Nouvelle Bibliothèque médicale, Mars 1827.* — Geiger's Mag. f. Pharm. Jul. 1827, S. 49.

rend die Magnesia durch Ausziehung mit Alkohol und Aether nichts mehr davon lieferte. Oudry behauptet jedoch das Gegentheil.

Auf diese Weise erhielten wir an Thein vom chinesisch. Haysan 0,43 Proc. javanisch Haysan 0,60 Proc.

- Congo 0,46 - - Congo 0,65 -

Oudry's Methode hat jedoch ihre Fehler, wie weiterhin näher erörtert werden soll. Für's Erste wollen wir die allgemeine Analyse des Thees weiter verfolgen.

25 Grm. trocknen Thees wurden kochend successiv mit Aether, Alkohol, Wasser, verdünnter Salzsäure (0,05 concentrirter Säure enthaltend) und Aetzkallilauge (40 Grm. Aetzkali in 3 Liter Wasser) erschöpft, dazwischen immer wieder getrocknet und der Verlust bestimmt. Die vier ersten Auszüge wurden auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, und bei den beiden letzteren Flüssigkeiten die Blätter, nach der Ausziehung, so lange mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer oder alkalisch reagirten. So wurde erhalten vom

	chinesischen		javanischen	
	Haysan.	Congo.	Haysan.	Congo.
<i>A.</i> Aetherisches Extract	5,45	4,22	5,16	4,97
<i>B.</i> Alkoholisches -	5,70	5,97	6,08	5,86
<i>C.</i> Wäſsriges -	2,93	2,11	3,21	3,04
<i>D.</i> Saures -	5,90	4,78	5,09	4,56
<i>E.</i> Verlust in Kalilauge	0,75	0,70	0,91	0,32
<i>F.</i> Rest (Pflanzenskelett)	4,27	7,08	4,55	6,75.

Die kalische Flüssigkeit, an der Luft bis auf 4 Unzen eingedampft, lieſs, durch Einsaugung von Kohlenſäure, Flocken von Eiweifs fallen, dessen Menge aus dem Verlust der Blätter in Kali bestimmt wurde.

A. Das *ätherische Extract* enthielt Thein, Gerbstoff, Wachs, Harz und Chlorophyll. Die beiden ersten Stoffe wurden durch Kochen mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit dann filtrirt, was, weil es sehr träge

geht, an einem warmen Ort geschah, und auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Das mit Wasser erschöpfte ätherische Extract wurde mit Alkohol ausgekocht, welcher Wachs, Chlorophyll und Harz aufnahm. Wachs und Chlorophyll wurden durch successives Abdampfen, Erkaltenlassen und Filtriren abgesondert; was dann im Alkohol gelöst blieb, war Harz. Wachs und Chlorophyll wurden vom Filter durch Aether kochend aufgelöst; beim Erkalten schied sich das erstere ab und letzteres blieb gelöst. Auf diese Weise wurden erhalten aus dem ätherischen Extract vom

	chinesischen		javanischen	
	Haysan.	Congo.	Haysan.	Congo.
Thein und Gerbstoff	4,32	2,79	4,00	3,46
hierin Gerbstoff	4,212	2,675	3,849	3,297
Harz	0,53	0,91	0,41	0,61
Wachs	0,07	0,00	0,08	0,00
Chlorophyll	0,53	0,46	0,81	0,32.

B. Das *alkoholische Extract* enthielt Apothem, Extractivstoff, Gerbstoff, etwas Chlorophyll und Wachs, Er wurde mit heissem Wasser ausgezogen, und dieses, nachdem es kalt filtrirt, das Apothem und Spuren von Wachs abgesetzt hatte, zur Trockne abgedampft. Der Rückstand, bestehend aus Extractivstoff und Gerbstoff, wurde mit Aether ausgekocht, welcher letzteren Stoff löste. So wurden erhalten vom

	chinesischen		javanischen	
	Haysan.	Congo.	Haysan.	Congo.
Apothem, mit Spuren von Wachs	0,00	0,37	0,00	0,41
Extractivstoff	5,15	4,74	5,23	4,83
Gerbstoff	0,24	0,55	0,54	0,40.

C. Das *wässrige Extract*, welches aus Gummi und Extractivstoff bestand, wurde durch Auskochen mit Al-

kohol, welcher den Extractivstoff löste, zerlegt. Er gab so vom

	chinesischen		javanischen	
	Haysan.	Congo.	Haysan.	Congo.
Gummi	2,14	1,82	3,05	2,77
Extractivstoff	0,57	0,23	0,19	0,08.

D. Das *salzsaure* Extract bestand aus künstlichem Gerbstoff, von dem nachher noch mehr. Die Menge desselben wurde aus dem Verlust der Blätter bestimmt.

E. Das *kalische* Extract, enthielt Eiweißstoff, der auf gleiche Weise bestimmt wurde.

b) Salze.

Im Thee sind verschiedene Salze enthalten, die aber nicht als nähere Bestandtheile desselben betrachtet werden können, sondern nur als entferntere, als Theile der eben ausgeschiedenen organischen Bestandtheile, in denen dieselben auch mit begriffen sind. Aus einer Reihe von Reactionen ergab sich, dafs diese Salze enthalten: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Kalk, Kali, Eisenoxyd. Die Menge der feuerbeständigen Säuren und Basen wurde durch Einäscherung bestimmt. 25 Grm. der vier Theesorten gaben an Asche:

Chinesischer Haysan	1,39	Javanischer Haysan	1,19
- Congo	1,31	- Congo	1,34

Die Farbe der Asche war sehr verschieden beim chinesischen und javanischen Thee. Der chinesische Thee gab eine viel röthere Asche, der javanische eine hellrothe. Der Unterschied ist so grofs, dafs man dadurch allein die beiden Sorten unterscheiden kann. Es ist in der That merkwürdig, dafs durch den Unterschied des Bodens, auf welchem die Pflanzen gewachsen sind, solch ein bedeutender Unterschied in den Basen erzeugt werden kann.

Von den beiden Congo-Sorten wurde die Asche

näher untersucht, und es ergab sich dabei für sie folgende Zusammensetzung:

	Chines. Congo.	Javan. Congo.
Kali, schwefelsaures Kali, phosphor- saures Kali, Chlorkalium	2,84	3,40
Eisenoxyd, kohlensauren, schwefel- sauren, phosphorsauren Kalk, koh- lensaure Talkerde	1,72	1,64
Uebermangansaures Kali	Spur	nichts
Kieselerde	0,68	0,32
	<hr/> 5,24	<hr/> 5,36.

Fasst man nun die Resultate der bisherigen Analy-
sen zusammen und berechnet sie auf 100 Theile, so er-
geben sich für die vier Theesorten folgende Zusammen-
setzungen:

	Chinesischer		Javanischer	
	Haysan.	Congo.	Haysan.	Congo.
Aetherisches Oel	0,79	0,60	0,98	0,65
Chlorophyll	2,22	1,84	3,24	1,28
Wachs	0,28	0,00	0,32	0,00
Harz	2,22	3,64	1,64	2,44
Gummi	8,56	7,28	12,20	11,08
Gerbstoff	17,80	12,88	17,56	14,80
Thein	0,43	0,46	0,60	0,65
Extractivstoff	22,8	19,88	21,68	18,64
Apothem	Spuren	1,48	Spuren	1,64
Durch Salzsäure ausge- zogenes Extract	23,60	19,12	20,36	18,24
Eiweißstoff	3,00	2,80	3,64	1,28
Faser	17,08	28,32	18,20	27,00
Salze unter den erwähn- ten Bestandtheilen be- griffen	5,56	5,24	4,76	5,36.

II. Betrachtung der im Thee gefundenen Bestandtheile.

1) *Flüchtiges Oel*. Bekanntlich zeigt der Thee giftige Eigenschaften, wenn er in zu großer Menge genossen wird; nervenschwache Personen bekommen Beben, und die auf Schiffen in der Nähe des Thees schlafende Mannschaft erkrankt nicht selten bedeutend. Diese giftigen Eigenschaften, so wie seinen Geruch hat der Thee von dem ätherischen Oel. Heißes Wasser zieht dieses Oel aus, und je mehr davon in einem Thee enthalten ist, desto mehr Wasser kann zum Aufguss angewandt werden. Auch von der größeren oder geringeren Löslichkeit des Oels in Wasser hängt die Verschiedenheit des ersten und zweiten Aufgusses ab. Ist es sehr löslich, so enthält der erste Aufguss alles Oel, und der zweite nichts; im umgekehrten Fall ist auch der zweite Aufguss wohlriechend. Dieser Unterschied der Löslichkeit wird durch andere Bestandtheile des Thees bedingt. Beim Kochen verfliegt das Oel, weshalb man Thee auch nie mit Wasser kocht.

Zu übersehen ist hiebei auch nicht, daß, nach glaubwürdigen Nachrichten, die Chinesen den Thee während des Trocknens mit Blättern und Blumen anderer Pflanzen, vorzüglich aber mit Tinkturen derselben, vermengen, um ihn wohlriechender zu machen. Als solche Pflanzen nennt man *Camellia japonica*, *Polygala theezans*, *Chloranthus inconspicuus*, *Olea fragrans*, *Illicium anisatum* u. s. w. Mit dem weingeistigen oder wässrigen Auszuge solcher Blätter oder Blumen werden die besseren Theesorten befeuchtet. Beim Trocknen verfliegt der Weingeist oder das Wasser, und das ätherische Oel dieser Pflanzentheile bleibt im Thee zurück. Sonach kann der Thee, außer seinem eigenen Oel, noch andere flüchtige Oele enthalten, welche man jedoch nur durch Untersuchung sehr großer Mengen Thee würde entdecken können. Bei der Bereitung des Thees geht übrigens ein großer Theil des Oels verloren, und daher sind die

trocknen Blätter auch weit weniger gefährlich als die frischen, von denen man selbst in China nicht selten nachtheilige Folgen gesehen hat.

Das Theeöl erstarrt sehr leicht, enthält demnach eine große Menge Stearopten; es ist citronengelb, leichter als Wasser, und macht schon in kleinen Mengen das Wasser milchig. Es hat den Theeegeruch in hohem Grade, und erregt, auf die Zunge gebracht, im* ganzen Munde einen starken Theegeschmack, doch ohne Zusammenziehung. Es ist so betäubend, daß es ohne Zweifel bei Menschen und Thieren als Gift wirken würde. Merkwürdig ist, daß dieses Oel, in Verbindung mit Gerbstoff, diuretisch und diaphoretisch wirkt. In dieser Beziehung nähert sich der Thee dem Salbey. Unter verschiedenen Umständen wirken die Aufgüsse beider auf die Nieren und auf die Haut, und das Pulver beider vermindert die Secretionen der Haut.

2) *Thein*. Oudry glaubte im Thein das Wirksame des Thees gefunden zu haben, etwa wie das Chinin der fiebervertreibende Stoff der Chinarinde ist. Diefes hat sich jedoch nicht bestätigt, eben so wenig, als daß die in einer Pflanze gefundene Base immer die Kräfte derselben in sich vereinigen müsse. Die Erfahrung hat uns schon oft gezeigt, daß die von Halbchemikern so sehr bewunderten *inen* nicht immer die Repräsentanten der Eigenthümlichkeiten der Pflanzen sind, aus denen sie dargestellt wurden.

Die bekannten Eigenschaften des Thees lassen sich am besten aus seinen vier Hauptbestandtheilen: dem flüchtigen Oel, Gerbstoff, Gummi und Extractivstoff herleiten. Das Thein mag daran Theil nehmen, allein es ist keineswegs der den Thee charakterisirende Bestandtheil.

Oudry, über dessen Entdeckung mir nur die vorhin erwähnte Notiz bekannt ist, stellte das Thein auf keine einfache Weise dar. Seine Methode erfordert eine

große Menge Flüssigkeit, und ist, wegen des zur Ausziehung des Theïns aus dem Extracte vorgeschriebenen Alkohols und Aethers, kostspielig. Das Extract enthält auch durch Alkohol aufgelöstes Kochsalz, und besitzt durch das Theïn die merkwürdige Eigenschaft einer festen Consistenz. Wenn man es nämlich zu lange abdampft, so erhält man eine braune Masse von salzartiger körniger Consistenz, woraus verhältnißmäfsig nur wenig Theïn gezogen werden kann. Wenn das Extract durch Aether ausgezogen ist, so verliert es die Eigenschaft schnell zu erhärten. Dampft man indeß das Extract nicht genugsam ab, so krystallisirt das Theïn nicht; die dickflüssige Masse steht dann mehrere Tage, ohne Spur von Krystallen zu zeigen, krystallisirt darauf aber plötzlich in wenig Stunden. Der Zeitpunkt der Krystallbildung ist also bei diesem Extract schwer zu finden. Da nun eine zweite Abdampfung nur kleine, schwer zu sammelnde Krystalle liefert, und das Theïn in Aether löslich ist, so kann man, statt des Oudry'schen Verfahrens, das Extract, ohne die Krystallbildung abzuwarten, mit Aether ausziehen, und aus dieser Lösung das Theïn herauskrystallisiren.

Das Ausziehen des Salzextracts durch Alkohol kann man auch ganz unterlassen. Wenn man das Salz-Infusum mit Magnesia kocht, das Decoct filtrirt und eintrocknet, so kann man aus dem Rückstand das Theïn durch Aether ausziehen, ohne dabei Alkohol zu gebrauchen. Auf diese Weise erhielten wir eben so viel Theïn als nach der Oudry'schen Methode.

Der beste Weg zur Darstellung des Theïns ist folgender. Man koche Thee mit Wasser ab, füge dem Decocte Magnesia oder Kalk hinzu ¹⁾, koche damit die

- 1) Beide Erden habe ich mit Vortheil gebraucht; jedoch hält es beim Gebrauch von Kalk schwer, das Theïn von dem eigenthümlichen Kalkgeruch zu befreien; auch muß man Kohlensäure durch die Flüs-

Flüssigkeit nochmals, filtrire sie dann noch heifs, dampfe sie zur Trockne, und ziehe das Extract mit Aether aus. Bei Anwendung von Alkohol oder Wasser könnte man nur durch wiederholte Krystallisation aus diesem Extracte Thein erhalten, Beim Gebrauch von Aether ist es nicht nöthig denselben abzudestilliren und aus dem Rückstand das Thein durch Krystallisation abzusondern. Auch ist es sogar überflüssig das wässrige Decoct erst zu filtriren; man kann den Thee unmittelbar mit Kalk oder Magnesia kochen, die Flüssigkeit filtriren ¹⁾, abdampfen und den Rückstand mit Aether ausziehen. Aus dem Grus von Thee, der weit wohlfeiler als guter Thee ist, erhält man auf diese Weise ohne viele Kosten eine große Menge Thein.

Das Thein ist im Thee mit Gerbsäure verbunden. Zieht man Thee mit reinem Wasser aus, so lösen sich darin gerbsaures Thein und freie Gerbsäure auf, welche beide beim Erkalten herausfallen. Selbst aus einem gewöhnlichen Theeaufguss habe ich Thein abgesondert. Bei Bereitung eines Theedecocts löst sich ohne Zweifel alles gerbsaure Thein auf, und wenn man dies mit Kalk oder Magnesia im Ueberschuss kocht, wird saure gerbsaure Talk- oder Kalkerde gefällt; das Thein löst sich in dem Wasser auf, gemengt mit etwas Extractivstoff und Gummi. Dampft man diese Flüssigkeit ab und zieht das Extract mit Aether aus, so hat man in demselben reines Thein. Auf diese Weise braucht man das Thein nicht zu reinigen; man erhält es auf einmal schneeweifs.

Bei der Methode von Oudry erhält man das gerbsaure Thein in der Kochsalzlösung aufgelöst und zersetzt dasselbe hernach durch Magnesia.

sigkeit treiben, um den aufgelösten Kalk abzusondern, da er sonst das Volumen des Extracts zu sehr vermehren würde.

- 1) Bei Gebrauch von Kalk muß man Kohlensäure durch die Flüssigkeit treiben.

Das Thein wird wegen seiner Verbindung mit Gerbsäure durch Rösten des Thees nicht ausgetrieben. Wäre es frei im Thee vorhanden, so würde der schwarze weit weniger davon enthalten als der grüne, was nicht der Fall ist.

Das Thein ist, seinen chemischen Eigenschaften nach, ein sehr merkwürdiger Körper. Läßt man dasselbe, nach der Oudry'schen Methode, aus dem Extracte anschiefen, so erhält man es anfangs in sehr glänzenden Krystallen von 2 Millimetern Länge; späterhin bilden sich nur glänzende Punkte; die Krystalle sind sechsseitige Säulen mit Zuspitzungen und sehr hart; man kann sie ohne merklichen Verlust sehr gut mit Wasser abspülen. Aus einer wässrigen Auflösung erhält man schöne lange nadelförmige Krystalle, welche in Rosetten beisammen stehen; aber die gedrungene Gestalt, in welcher man sie aus dem Extract erhält, kann man ihnen nicht wieder geben; mir wollte es wenigstens nicht gelingen. Auch aus Wasser krystallisirt dasselbe regelmäfsig, doch nur, nachdem die Lösung Tage lang gestanden hat; ist sie zu weit abgedampft, so bekommt man nur abnorme Krystalle. Die aus Wasser krystallisirten Nadeln bilden lange, sechsseitige Säulen von wahrhaft zierlicher Ausbildung. Ich bekam sie von 5 Centimetern Länge. Sie sind hart, sehr glänzend, und werden, wenn man sie unversehrt in Wasser legt, nicht schnell aufgelöst. Zertheilt, geschieht dies jedoch schnell, auch in Aether und Alkohol. Aus Aether, und auch aus Alkohol, schiefen bei rascher Erkaltung und Abdampfung flockenförmige Krystalle an, nur bei langsamer Abdampfung feine Nadeln.

Bei 12°,5 C. löst sich 1 Th. Thein, welches bei 120° C. getrocknet worden, in 98 Th. Wasser, in 97 Th. absoluten Alkohols, und in 194 Th. Aether. Krystallisirtes Thein löst sich in 93 Wasser, 158 Alkohol

und 298 Aether. Bei Siedhitze wird es in diesen Flüssigkeiten schnell aufgelöst.

Auf Platinblech schmilzt es über einer Weingeistlampe bei geringer Wärme, und verbrennt mit Flamme, ohne Kohle zu hinterlassen ¹⁾). Zwischen zwei Uhrgläsern langsam erhitzt, schmilzt es, und sublimirt sodann in Gestalt eines weissen Dampfs, welcher sich beim Erkalten als kleine Nadeln an das obere Glas absetzt. Kehrt man die Gläser um, so kann man es abermals sublimiren, und dies beliebig oft wiederholen. Bei zu grosser Erhitzung hinterlässt es auf der Stelle, wo es lag, einen braunen Fleck.

Aus Wasser krystallisirt, schmilzt es, nachdem es zuvor das Krystallwasser verloren hat, bei 352° F. oder 177°,8 C., und sublimirt bei 364°,5 F. oder 184°,7 C.

Ein kleiner Krystall Theïns knirscht beim Zerbeißen, der Geschmack ist bitter, doch nicht sehr stark.

Es hat keinen Geruch, und kann durch Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden. Die Krystalle verwittern oder zerfliessen an der Luft nicht. Bei 12° C. getrocknet, zieht es aus feuchter Atmosphäre in mehreren Tagen kein hygroskopisches Wasser an. In Wasser sinkt es zu Boden.

Das Theïn reagirt nicht alkalisch, färbt geröthetes Lackmuspapier nicht blau, auch Kurkumäpapier nicht braun; wenn also eine Substanz alkalisch reagiren muss, um Salzbase zu seyn, so ist das Theïn eine solche nicht. Auch in seinen Eigenschaften weicht es von den meisten Pflanzenbasen ab; die Löslichkeit in Wasser theilt es mit dem Nicotin und Curarin.

Trocknes Chlor wirkt nicht auf dasselbe. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es gebräunt und aufgelöst,

1) Ondry behauptet das Gegentheil, und sagt, die viele zurückbleibende Kohle sey schwierig einzuäschern; er scheint mit sehr unreinem Theïn gearbeitet zu haben.

beim Erhitzen geschwärzt, und zugleich, wie die Säure, zersetzt. Concentrirte Salpetersäure löst es ohne Farbenveränderung und ohne, in der Hitze, Kleesäure zu bilden. Concentrirte Salzsäure löst es ebenfalls ohne Farbenveränderung, und auch in der Hitze, wie es scheint, ohne Zersetzung. Verdünnte Schwefel-, Salpeter-, Phosphor-, Bor-, Chlorwasserstoff-, Klee- und Weinsäure, bringen in seiner wässrigen Auflösung eben so wenig eine Veränderung hervor als Ammoniakflüssigkeit, Kalkwasser, Kali- oder Natronlauge. Keinen Niederschlag in seiner wässrigen Auflösung bilden auch: einfach und doppelt kohlensaures Natron, chromsaures Kali, Bleizucker, Bleiessig, essigsaures Kupfer, Blutlaugensalz, Eisenchlorid, Zinnchlorid, Jodnatrium, Chlorplatin in Alkohol gelöst, Quecksilberchlorid.

Galläpfel-Aufgufs reagirt dagegen bedeutend auf das Thein. In verdünnten wässrigen Auflösungen desselben bildet er einen reichlichen weissen Niederschlag, welcher in Alkohol leicht löslich ist. Ein verdünnter wässriger Thee-Aufgufs fällt die wässrige Auflösung des Theins nicht stark, ein concentrirter jedoch sehr bedeutend. Eine Auflösung von reinem Thee-Gerbstoff, oder einem nach Pelouze's Methode dargestellten Gerbstoff, bildet in der wässrigen Auflösung des Theins einen weissen flockigen Niederschlag von gerbsaurem Thein, der sich aber, wenn man ihn mit der Flüssigkeit, aus der er gefällt worden, erhitzt, schon vor der Siedhitze vollkommen wieder auflöst. Da nun freier Gerbstoff im Thee vorhanden ist, so muß das Thein als gerbsauer darin enthalten seyn. In dieser Gestalt findet es sich auch im heissen Thee-Aufgufs; beim Erkalten schlagen sich aber der Gerbstoff und das gerbsaure Thein zum grössten Theil wieder nieder. In einem kalten Thee-Aufgufs ist also kein Thein enthalten, Aus dem Bodensatz eines erkalteten Thee-Aufgusses kann man auch, durch Kochen mit Magnesia u. s. w., das Thein darstellen.

Eine

Eine Analyse mit ziemlich reinem krystallisirtem Thein hat Folgendes ergeben. Bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage der Winter-Atmosphäre ausgesetzt, und sodann ohne Erwärmung getrocknet, verloren 1,754 Grm. bei 120° C. an Krystallwasser 0,128. — Ein Gramm von ganz reinem Thein, das 24 Stunden unter der Luftpumpe gehalten und von aller Feuchtigkeit befreit worden war, verlor bei 120° C. an Krystallwasser 0,0744. Hienach hat man also:

	I.	II.
Thein	92,765	92,560
Krystallwasser	7,235	7,440
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Mit 100 Thein sind demnach verbunden 8,038 Wasser, worin 7,145 Sauerstoff.

Aus Aether in feinen Nadeln krystallisirt, besitzt das Thein *kein* Krystallwasser. 1,985 Grm. solcher Nadeln verloren, nachdem sie zuvor der atmosphärischen Luft ausgesetzt worden, bei 120° C. nur 0,015 Grm., was also hygroskopisches Wasser war. Merkwürdig ist, daß man aus *Wasser* kleine *wasserfreie* Nadeln, zu Röschen gruppirt, krystallisirt erhält, wenn man in eine concentrirte wäßrige Auflösung des Theins einige kleine, aus Aether angeschossene Theinkrystalle legt. In demselben Gefäß und aus derselben Flüssigkeit bilden sich hernach, an anderen Stellen des Gefäßes abgesetzt, farblose Theinkrystalle *mit Krystallwasser*.

Zur Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffgehalts gebrauchte ich mehrmals umkrystallisirte, sehr groÙe, $\frac{1}{2}$ säulenförmige, $\frac{1}{2}$ durchaus farblose Krystalle. Das wiederholte Umkrystallisiren ist um so nöthiger, als ich mich überzeugt habe, daß das Thein sehr verschiedene Krystallformen annimmt, und in diesen zuweilen fremdartige Substanzen aus der Auflösung mit einschließt, was sich durch das äußere Ansehen nicht zu erkennen giebt.

I.	0,4666	bei 120° C. getrockn., gab.	0,8469	Kohlens.
II.	0,7516	- - - - -	1,3620	-
III.	0,3935	- - - - -	0,1943	Wasser
IV.	0,3450	- - - - -	0,1630	-

Hienach ist also der Gehalt an

Kohlenstoff	50,187	50,107
Wasserstoff	5,486	5,250.

0,5 Grm., bei 120° C. getrocknet, lieferten hinsichtlich des Stickstoffs folgende Resultate. — Atmosphärische Luft *vor* dem Versuch in der Röhre und Glocke, bei 756^{mm},6 und 17° C. = 73 + 113 = 186 Kubikcentimeter ¹⁾. — Atmosphärische Luft und Stickgas *nach* dem Versuch bei 757^{mm},4 und 17° C. = 73 + 231,5 = 304,5 C. C. — Also Stickgas bei 0° und 760 Millm. in 0,5 Grm. = 112,47 C. C., folglich in 1,0 Grm. = 224,94 C. C. oder 28,52 Gewichtsprocente.

Hienach ist also die Zusammensetzung des Theïns:

Stickstoff	28,520	
Kohle _{II.}	50,187	50,107
Wasserstoff	5,486	5,250
Sauerstoff ²⁾	15,807.	

Die Sauerstoffmenge im Krystallwasser verhält sich also zu der im Theïn ungefähr wie = 2 : 1.

Wenn wir nun das Theïn-Atom als verbunden mit 2 At. Krystallwasser berechnen, so wird sein Atomgewicht = 2798.

Hienach ist also die Zusammensetzung des Theïns:

- 1) Damals gebrauchte ich noch nicht Stickgas, statt atmosphärischer Luft, zur Füllung des Apparats.
- 2) Frühere Analysen gaben weniger Sauerstoff und Kohlenstoff; sie wurden indess mit perlmutterglänzenden Krystallblättchen angestellt, die fremdartige Substanzen einschließen. Rein ist das Theïn nur dann, wenn man es in silberweißen, dünnen, strahlig gruppirten Krystallen erhält; solche wurden zu dieser Analyse angewandt. Zuweilen schiessen aus einer dunkelgefärbten Auflösung reine Krystalle an, und andererseits aus einer ziemlich reinen Auflösung unreine Krystalle. Wovon dies abhängt, ist noch ungewiß.

N	9 At.	796,662	29,26
C	18 -	1375,866	50,53
H	24 -	149,755	5,50
O	4 -	400,000	14,71
1 At. Thein		=2722,283	100,00.

Leitet man Salzsäuregas über wasserfreies Thein, so verbindet es sich damit. 1,0746 Grm., bei 120° C. getrocknet, nahmen 0,3275 Grm. oder 32,82 Proc. auf. Hiernach wird das Atomgewicht des Theins = $1387 \times 2 = 2774$.

Zu diesem Versuche gebrauchte ich sehr große Krystalle. Leitet man hernach atmosphärische Luft über dieselben oder erwärmt man sie, so wird Salzsäure ausgetrieben. 2,079 Grm. eines mit Salzsäuregas gesättigten Theins, eine Viertelstunde bis 120° C. erwärmt, verloren 0,480 Grm. Salzsäure, in der folgenden Viertelstunde noch 0,104 Grm. Eine andere Portion eines mit Salzsäuregas gesättigten Theins wurde in Wasser gelöst; diese Auflösung reagirte stark sauer, und aus derselben schossen Krystalle an, welche sich bei näherer Untersuchung als reines Thein ergaben.

Es ist merkwürdig, daß das Thein überhaupt so wenig Neigung hat, sich mit Säuren zu verbinden; mit Schwefel-, Phosphor-, Salpeter-, Essig-, Wein- und Kleesäure versuchte ich dies vergebens. Im verdünnten Zustande lösen diese Säuren das Thein, die Klee- und Weinsäure langsam, die anderen schnell. Wein-, Klee- und Borsäure setzen sich beim Abdampfen an den Seiten in weißen Rinden ab, die nur wenig Thein enthalten, und noch dazu durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz davon befreit werden können; in der Mitte des Gefäßes setzen sich dagegen nadelförmige Krystalle von reinem Thein ab. Man kann aus starken Säuren eben so schöne Theinkrystalle erhalten als aus Wasser; wenigstens erhielt ich aus Phosphor-, Bor-, Chlorwasser-

stoff-, Schwefel- und Kleesäure die reinsten Krystalle von wasserhaltigem Thein. Meiner Meinung nach steht das Thein in einer Reihe mit dem Narcotin und ähnlichen Körpern.

Die Wirkung des Theins auf Thiere habe ich nur durch einen Versuch erforscht. Einem Kaninchen wurde Abends 6 $\frac{1}{2}$ Uhr 0,5 Gran eingegeben. Es blieb den ganzen Abend wohl, wollte jedoch am folgenden Tag nicht fressen, und saß unbeweglich mit gekrümmten Rücken und eingezogenem Bauche. Diefs dauerte bis zum Mittag des zweiten Tages, da ein Abort von 2 Foetus, die 2 Centim. Länge hatten, erfolgte. Nachher war das Thier wohl. Es wäre der Mühe werth, diels näher zu untersuchen.

(Schluß im nächsten Heft.)

XX. Ueber das Atomgewicht des Theins; von G. J. Mulder.

(Späterer Nachtrag zur vorstehenden Abhandlung.)

Berzelius theilte mir die Vermuthung mit, daß das Thein wohl Coffein seyn könne, da letzteres, nach Liebig, aus $\text{N}^2\text{C}^4\text{H}^5\text{O}$ besteht, und damit die procentische Zusammensetzung des Theins, wie sie aus meiner Analyse hervorgeht, besser übereinstimme, als mit der Formel, die ich für das Thein aus dessen Wassergehalt abgeleitet habe. Er glaubte, daß der von mir bestimmte Wassergehalt keinen größeren Unterschied mit dem für das Coffein aus dessen Formel hergeleiteten ergebe, als bei solchen Versuchen immer der Fall sey. Er rieth mir deshalb das gerbsaure Thein zu analysiren, weil es glaublich sey, daß daraus und aus dem Atomgewicht des Theins, nach dem Wassergehalt bestimmt, die wahre Zusammen-

setzung des Theïns controlirt werden könne. Er glaubte auch, dafs zu diesem Behufe das Theïn der Gerbsäure hinzugefügt werden müsse, und nicht umgekehrt.

Eine wäsrige Auflösung von reinem Theïn wurde mit reiner wäsriger Auflösung einer nach Pelouze's Methode bereiteten Gerbsäure gefällt. Es bildete sich ein reichlicher weifser Niederschlag von gerbsaurem Theïn, jedoch häufte sich ein grofser Theil der Gerbsäure auf dem Boden zusammen.

Es wurde also, nach Berzelius's Vorschlag, Gerbsäure mit Theïn gefällt. Es bildete sich ein schön weifser Niederschlag, ohne Anhäufungen auf dem Boden des Gefäfses. Ich fügte Theïn in Ueberschufs hinzu, und brachte dann den Niederschlag auf's Filter. Die Flüssigkeit ging indess nur langsam durch, so dafs dieselbe nur einige Male mit Wasser ausgesüfst werden konnte. Das Filter wurde getrocknet, mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abgedampft und das gerbsaure Theïn bei 100° C. getrocknet. Es blieb an einer geborstenen, wenig gefärbten Masse 0,487 zurück.

Das gerbsaure Theïn wurde in Alkohol gelöst, und mit einer wäsrigen Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt. Es entstand ein reichlicher weifser Niederschlag von gerbsaurem Bleioxyd, welcher auf ein gewogenes Filtrum gebracht und gewaschen wurde. Das Waschwasser lief ganz klar durch, so dafs alle Gerbsäure gefällt und mit Blei verbunden auf dem Filter blieb.

Das bei 100° C. getrocknete gerbsaure Bleioxyd wog 0,713; mit dem Filter verbrennt, hinterliefs es 0,433, wovon 0,133 Blei und 0,013 Asche des Filters waren. Diefs giebt also an:

Bleioxyd	0,287
Blei + Sauerstoff	<u>0,1432</u>
Bleioxyd	0,4302
Gerbsäure	<u>0,2828</u>
Gerbsaures Bleioxyd	0,7130

In dem angewandten 0,487 gerbsauren Thein sind also:

Gerbsäure	0,2828
Thein	<u>0,2042</u>
Gerbsaures Thein	0,4870.

Hienach ist das Atomgewicht des Theins = 1946 wenn man das der Gerbsäure = 2695,71 annimmt.

Das erhaltene gerbsaure Bleioxyd ist jedoch nicht das neutrale Salz, welches 34,21 Proc. Bleioxyd enthält, vielmehr ist es ein basisches Salz, bestehend aus 1 At. Gerbsäure und 3 At. Bleioxyd.

Es waren demnach 3 At. Thein mit 1 At. Gerbsäure verbunden, und folglich ist das Atomgewicht des Theins $= \frac{1}{3} \times 1946 = 648,7$. Das Atomgewicht des Coffeins ist = 613,983.

Die Zusammensetzung des Theins, wie solche S. 178 mitgetheilt, ist also, verglichen mit der des Coffeins, folgende:

	Thein.	Coffein.	At.
Stickstoff	28,520	28,83	2
Kohlenstoff	50,187	49,79	4
Wasserstoff	5,486	5,08	5
Sauerstoff	15,807	16,03	1

Thein ist also Coffein. Diese Entdeckung hat man Hrn. Berzelius zu danken.

In dem erwähnten drittel-gerbsauren Thein sind mit 100 Th. Gerbsäure 72,22 Thein verbunden. Diese enthalten, nach der Formel, 11,5 Sauerstoff; $\frac{1}{3}$ davon ist 3,8 oder $\frac{1}{12}$ von 44,64, dem Sauerstoffgehalt von 100,

Gerbsäure. Im Thein und Coffein ist also 1 At. Sauerstoff gegen 12 Atome in der Gerbsäure, Im krystallinischen Thein ist also $\frac{1}{2}$ At. Wasser, während 1 At. trocknen Theins sich mit $\frac{1}{2}$ At. Salzsäuregas verbindet und ein Atomgewicht giebt, welches mit dem oben S. 182 erwähnten übereinstimmt.

XXI. *Modification der Argand'schen und der gewöhnlichen Weingeistlampe;*
von J. B. Batka in Prag.

(Hiezu Taf. I Fig. 5 bis 7)

Eine gute Weingeistlampe gehört unstreitig zu den wichtigsten Bedürfnissen eines Chemikers, und jedes Laboratoriums, welcher Art es auch sey. Die Mängel aller unserer jetzt gebräuchlichen Lampen lernte ich sowohl aus eigener Erfahrung, als auch aus den Mittheilungen der mir befreundeten Chemiker und Pharmaceuten kennen, und bemühte mich, bei dem Baue neuer Lampen, denselben abzuhelpen. Hierbei nahm vorzüglich die Argand'sche Messinglampe meine Aufmerksamkeit in Anspruch, als diejenige, welche dem umfangreichsten Gebrauche unterworfen ist. Die Erfahrung beweist, daß eine weich gelöthete Messinglampe bei längerem Gebrauche, oder bei Anwendung ihrer Flamme zu höheren mehrstündigen Hitzgraden und zum Ausglühen, allmählig so stark erwärmt und endlich erhitzt wird, daß der Weingeist zum Kochen kommt und die Löthung schmilzt, wodurch die Lampe schadhaft und unbrauchbar wird. Ueberdies ist bei den gewöhnlichen Argand'schen Weingeistlampen die Stellschraube und der den Docht führende Steig oft, und vorzüglich bei Anwendung höherer Hitzgrade, dem Ueberdrehen, Loslöthen und Brechen unterworfen, wodurch alle diese Lampen so häufiger Reparaturen bedürfen.

Den Uebelständen durch Löthung und dem Gebrauch des Steiges zu begegnen, habe ich hartgelöthete Lampen anfertigen lassen, welche in Bezug ihrer Dauerhaftigkeit jeder Hinsicht entsprachen. Neue Uebelstände führten sie aber ebenfalls herbei, indem sie Behufs der Hartlöthung aus doppelt so dickem Bleche denn früher gefertigt werden mußten, wodurch eine größere Leitungsfähigkeit für Wärme herbeigeführt, der Weingeist oft in's Kochen gerieth, ja selbst explodirend sich entzündete, und die Arbeit dadurch oft gerade in den wichtigsten Momenten auf die unangenehmste Weise unterbrochen und gestört wurde. Jeder practische Chemiker wird Eins oder das Andere im Laufe seiner Arbeiten erfahren haben, daher auch bei den bisher bekannt gewordenen schätzbaren Verbesserungen der Argand'schen messingenen Weingeistlampen denn noch immer manches zu wünschen übrig blieb, und diesen Wünschen entgegenkommend, suchte ich eine neue Lampe zu construiren, welche, während längerem Gebrauche, sich als zweckthunlich bewährte.

Beschreibung der Messing-Glühlampe.

(S. Fig. 5. a. Seitenansicht, Fig. 6 Oberansicht.)

Der Weingeistbehälter *AA* ist von gewöhnlicher Gestalt, und besitzt bei *B* das Berzelius'sche Nachfüllrohr mit Pfropf, und einen Welter'schen Trichter *K* für die Höhe des Weingeistes, die bei diesen Lampen genau beobachtet werden muß. Der Zufluß zu dem Brenncyylinder *C* oder Dochthalter wird, nach Art der Sine-Umbra-Lampen, mittelst zweier Röhrenarme *DD* bewerkstelligt, und statt dafs die Zahnstange mit dem Dochtträger, gleich bei den bisherigen Lampen, sich in einem angelötheten Behältnifs bewegt, dadurch die Erwärmung der Lampe bewirkt und schwerer zu repariren ist, weil die Bewegung innerhalb der Flüssigkeit geschieht, dreht sich bei meiner Lampe der Docht, nach der von

mir bereits bei der Fuchs'schen Lampe ¹⁾, angewendeten Art, mittelst Stift und Schraubenwinde; da die Fuchs'sche Lampe aber keinen Glüh-ring trägt, so ist die Bewegung des Dochtträgers frei; bei der hier gegebenen Abänderung hindert aber der Glüh-ring die Bewegung des Dochtträgers, welche überdiess bei lange fortgesetztem Glühen durch hohe Erwärmung unmöglich gemacht wird. Um daher den Docht, und mittelst desselben die Flamme und ihre Regulirung, vollkommen in die Willkühr des Arbeiters zu legen, habe ich die Bewegung des Dochtes mittelst einer Kurbel *H* und der ewigen Schraube *G*, welche das am äussersten oberen Cylinder *E* des Dochtträgers befindliche Kammrad *F* bewegt, erzielt. Diese Bauart des Dochtträgers gewährt alle Vortheile der Festigkeit und Dauer, während durch die horizontale Bewegung desselben, mittelst Kurbel *H* und ewiger Schraube *G*, das Vergrössern und Verkleinern oder Verlöschen der Flamme dem Bedürfnisse des Arbeiters anheim fällt. Um aber die Gestalt der Flamme auch noch der Willkühr des Arbeiters zu unterwerfen und ihre Intensität zu erhöhen oder zu vermindern, habe ich an dem centralen Luftzuge des Argand'schen Dochtträgers *C* eine excentrisch befestigte Platte oder Blende *I* angebracht, welche mit verschiedenen grossen Oeffnungen versehen ist, um mehr oder minder Luft in die Flamme zu führen.

Der gebräuchliche einfache Glüh-ring erhitzt sich sehr stark, und theilt durch seine unmittelbare Verbindung mit der inneren Wand des Weingeistbehälters *A* dieser Flüssigkeit seine Wärme mit. Diesem Uebelstande und seinen Folgen wird durch einen doppelten Glüh-ring *MN* abgeholfen gesucht. Die äussere Wand *M* dieses Glüh-ringes ist wohl mit der Lampe, nicht aber mit der Flamme in Berührung, und die innere Wand *N* mit der äusse-

1) Verbesserung der Fuchs'schen Lampe, Buchn. Repert. Bd. XXV S. 57.

ren nur an ihrem obersten Theile durch drei einfache Stifte *OOO* verbunden, welche ihr hinreichende Festigkeit gewähren, aber wenig Wärme mittheilen. Zwischen beiden Wänden befindet sich der Raum *R*, welcher mit Luft, als schlechtem Wärmeleiter, gefüllt ist, die durch die Erhitzung der inneren Glührohrwand *N* fortwährend erneuert wird. Der Dochtcylinder wird, wie bei der gewöhnlichen, mittelst eines mit Stiel und Griff versehenen Pappdeckels geschlossen. Die Lampe hat ferner, gleich der gewöhnlichen, an ihrem Untertheil zwei Messinghülsen *QQ* zur bekannten Befestigung an der Gabel des Trägers, die aber hier noch für zwei Füße zum Einschieben (Fig. 5, 6) *P* benutzt werden, um die Lampe sowohl mit als auch ohne Träger gebrauchen und wo immer hinstellen zu können.

Die einfache Argand'sche Glaslampe.

(Taf. I Fig. 7.)

Diese wird aus der gegebenen Zeichnung leicht erklärlich werden, indem ich einer gewöhnlichen Glasweingeistlampe *A* einen hohlen, von den Boden ausgehenden in den Hals *B* oder über ihn reichenden Dochtträger *CC* gab, wodurch ein centraler Luftzug und eine viel vollkommnere Verbrennung herbeigeführt wird, welches den Vorwurf über den Verbrauch der hiezu nöthigen hohlen, conischen, etwas kostspieligeren Dochte *E* widerlegt und die gröfsere Auslage deckt, indem dieselben aus obiger Ursache nur sehr selten erneuert zu werden brauchen. Sie wird ebenfalls mittelst einer aufgeriebenen Glaskappe *D* geschlossen.

XXII. *Notiz über verschiedene elektrische Erscheinungen; von Hrn. Sellier.*

Der erste, rein historische Theil der Notiz des Herrn Sellier betrifft die Versuche der Physiker, welche Töne mit Hülfe der Elektrizität hervorgebracht haben. Dann schreitet der Verfasser zu den Verfahrungsweisen von seiner Erfindung, welche ihm dasselbe Resultat gaben. Hr. Sellier findet, dafs man nur die Spitze eines elektrischen Magneten sanft auf eine Fensterscheibe zu setzen brauche, um diese zum Ertönen zu bringen (?). Bringt man eine vollkommen polirte Nähnaedel, aufgehängt an einem Haar, in eine Eprouvette, gefüllt mit einer sauren Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so platzt das Glas, selbst nachdem die Nadel herausgezogen und die Flüssigkeit ausgegossen worden ist (?). Sehr schwache Ströme von gewöhnlicher Elektrizität werden hörbar mittelst eines Strohhalmes, der auf eine Trommel von sogenanntem Pflanzenpapier gestellt worden ist (?).

Wir (die Commissäre der Academie: Savart, Becquerel und Savary) berichten wörtlich einen letzten Versuch des Hrn. Sellier, bei dem von keinem Ton oder Geräusch die Rede ist, welcher aber deßungeachtet die Aufmerksamkeit der Physiker zu verdienen scheint.

Bestreut man eine vibrirende Platte mit einem kieselartigen Pulver, so bleibt dieses auf den Knotenlinien liegen. Das Umgekehrte geschieht, wenn man sehr fein gepulvertes Kolophon anwendet; alsdann werden die Knotenlinien entblöfst und die schwingenden Theile bedecken sich mit dem Harz. Betrachten wir achtsam diesen letzteren Versuch: Die Knotenlinien ziehen das Glaspulver an, das sich unter Herumwirbeln daselbst anhäuft. Dieselben Linien entblöfsen sich beim Kolophon, wel-

ches sie herumwirbelnd flieht, während die intermediären Durchschnitte (die Bäuche) dasselbe festhalten. Diese letzteren besitzen also positive Elektrizität und die ersteren negative. Daraus die, wie es scheint, strenge Folgerung: In einem tönenden Körper zerlegt sich die Elektrizität. (*Compt. rend. T. VI p. 48.*)

XXIII. *Ueber die Lappländische Tundra.*

(Aus K. E. v. Baer's Berichten über seine Reise nach Nowaja-Semlja im Sommer 1837, in dem *Bulletin scientifique* der Petersburger Academie.)

— **W**ir hatten lange genug an den *Winterbergen* (unter $65^{\circ} 20'$ N. an der Ostküste des weissen Meeres) verweilen müssen, um uns das Bild dieser Gegend recht lebendig einzuprägen. Um so tieferen Eindruck machte es auf uns, als wir endlich, nach kurzer Ueberfahrt, an der Südküste von Lappland bei Pjalitsa ($66^{\circ} 10'$ N.) landeten, und wie durch Zauber in eine andere Welt uns versetzt sahen. Vom Strande erhob sich auf 80 bis 120 F. ein grüner, nach Süden gerichteter Abhang, der in der geringsten Einbucht noch kleine Schneemassen in den ersten Tagen des Julis zeigte, statt des Waldes nur Weidenbüsche trug, und durch viele neue Pflanzen (zwei *Phaca*-, drei *Pedicularis*-Arten, *Viola biflora*, *Bartsia alpina*, eine *Gentiana*) von den bisher besuchten Küsten des weissen Meeres sich auszeichnete. Was sich von früheren Pflanzen hier wieder vorfand, hatte sich auffallend verkürzt. Aber erst als wir den Abhang vollständig erstiegen hatten, schloß sich die andere Welt unseren Blicken auf. Ein Meer von Flechten, nicht zahlreich an Arten, doch unzählbar an Individuen, dehnte sich vor uns aus, so weit das Auge reichte, und schien die eingeschlossenen Pflanzen höherer Bildung auch näch-

stens verdrängen zu wollen. Selbst der Wachholder, dessen Gedeihen bei uns als Zeichen eines dürren Bodens gilt, hatte hier ein krankes, gelbgrünes Ansehen. Einzelne zerstreute grüne Büsche von kreisförmigen Umfang erwiesen sich bei näherer Betrachtung als krummholzförmige Birken, deren Breite zuweilen das Dreifache ihrer Höhe betrug.

Für diese Flechtenwüsten haben die Sprachen südlicher Völker keinen Namen. Die finnischen bezeichnen sie mit dem Worte *Tuntur* oder *Tundra*. Tundern heißen aber bekanntlich nicht bloß die Flechtenplätze, sondern überhaupt baumlose Flächen, die in hiesiger Gegend nicht mit Gras, sondern mit Kryptogamen bewachsen sind, entweder mit Flechten oder Moosen, und dann vorzüglich mit *Sphagnum* und *Polytrichum*. So kann man trockne und nasse Tundern unterscheiden. Die trockne Tundra wird aber von Zeit zu Zeit von Streifen der nassen Tundra, wie von Adern durchzogen, denn überall, wo das Schneewasser abfließt, den Boden einreißt und durchweicht, wechselt schwappendes Mooslager, in welches man oft bis an's Knie einsinkt, und wo man, außer einigen Seggen und *Rubus Chamaemorus*, wenig andere Pflanzen findet, mit dem dürren Boden der Lichenen. So kann man Lappland mit Recht das Land der Flechten und Moose nennen. Wo der Boden während des Sommers austrocknet, da erzeugen sich Flechten, wo er feucht bleibt, Moose, und umgekehrt scheint der Ueberzug von Flechten den Boden noch mehr auszutrocknen (denn er bildet eine Art von trockenem Torf) und der Ueberzug von Moosen ihm die Feuchtigkeit länger zu bewahren. Der Flechtenboden erhitzt sich, wie Wahlenberg sagt, im Sommer so sehr, daß er fast die Füße der Wanderer verbrennt. Offenbar schien es mir, daß Flechten und Moose mit der übrigen Vegetation in fortgehendem und immer siegreichem Kampf begriffen sind, wie, wenn zwei Völker in demselben Lande

ansässig sind, von denen aber das eine mehr Hülfsmittel zur Existenz hat, das andere dann allmählig verkümmert und ausstirbt. Diese Ueberzeugung drängte sich mir besonders entgegen, als ich einen Wald, der das Gesichtsfeld zu begrenzen schien, näher untersuchen wollte. Nicht nur löste er sich bei gröfserer Nähe in einzelne Bäume auf, die auf einem ausgetrockneten Boden standen, auf dem die Flechten schon zu wuchern anfangen, sondern die vordersten Reihen waren schon längst abgestorben, und ihre weissen, abenteuerlich verdrehten und knorrigen Stämme erschienen wie Mumien der Vergangenheit. Dann folgten Bäume, die, etwas mehr gerade gerichtet, noch an einigen Aesten grüntem, bis allmählig der Baum seine gerade Richtung annahm, und auf dem Boden ein dünner Graswuchs, von Ranunkeln und Trollius etwas verziert, sich zeigte. Nach Durchwanderung dieses trauernden Gehölzes erhob sich der Boden terrassenförmig, aber diese Terrasse war von einer dicken Lage schwappenden Moores bedeckt, weil von noch höheren Gegenden das Schneewasser fast durch die ganze Breite der Terrasse abflofs, die nur seitlich mehr erhöht war, und dort gesündere Baumgruppen als die bisher gesehenen trug. So folgten noch mehrere Terrassen auf einander. Immer glaubte ich einen trocknen Wieseboden zu finden, wenn ich den nächsten Abhang hinauf gestiegen seyn würde, und immer fand ich nur neue Moosflächen, von *Rubus chamaemorus* und *Vaccinium uliginosum* durchwachsen. Die etwas über die übrige Fläche erhabenen Punkte trugen Waldparthien, in denen der Baumwuchs allmählig an Kräftigkeit zunahm. Fügt man noch hinzu, dafs in der Nähe der kleinen Flüsse oder an anderen, wasserreich sich erhaltenden Stellen niedriges, aber oft undurchdringlich dichtes Weidengestrüpp sich bildet, so hat man ein allgemeines Bild der gesammten Küstengegend des russischen Lapplands.

XXIV. *Ueber die Bodentemperatur von Jakutsk.*
Aus einem Schreiben des Hrn. K. E. v. Baer
an Hrn. A. v. Humboldt.

Petersburg, am 9. Dec. 1837.

— **E**s wird Sie interessiren, zu erfahren, daß das Bodeneis bei *Jakutsk* jetzt durchgraben zu seyn scheint. Es ist nämlich kürzlich an den Admiral Wrangell die Anzeige gekommen, daß ein dortiger Kaufmann Schergin, welcher schon lange in diesem Eise graben liefs ¹⁾, zuerst um einen Brunnen zu gewinnen, dann aber um seine Wißbegierde zu befriedigen, am Schlufs des vorigen Winters den Boden weich gefunden hat, und daß er, nachdem eine Tiefe von 54 Saschen 2 Arschin oder 382 Fufs engl. Maafs erreicht ist, nun nicht mehr wagt, ohne Zimmerung weiter zu graben. Auf dem jetzigen Boden dieses Brunnens oder Schachtes fand er die Temperatur des Bodens, in welchen ein Thermometer eingesenkt wurde, $-\frac{1}{2}^{\circ}$ R., nachdem sie höher oben bedeutend kälter gewesen war, bei 77 Fufs $-5^{\circ},5$, bei 119 Fufs -4° , bei 217 Fufs -2° , bei 43 (wohl 243?) Fufs $-1^{\circ},5$. Wahrscheinlich ist das Resultat der letzten Messung zu niedrig ausgefallen, denn da man nur im Winter arbeitet und der Schacht $3\frac{1}{2}$ Arschin im Quadrat Weite hat, so wird wohl die kalte äußere Luft in den Schacht einsinken und dessen Wände abkühlen. Auch hatte der Boden schon bei 51 Saschen (357 Fufs engl.) seine Festigkeit verloren. — Dieser Hr. Schergin hat ein vollständiges Journal über seinen Bau nebst Proben des gefundenen Gesteins eingeschickt, und Hr. v. Helmersen hat über beide der Academie ein kleine Abhandlung eingereicht.

1) Annalen, Bd. XXVIII S. 630.

Sollte es nicht sehr belehrend seyn, jetzt weiter zu graben, um an dieser Stelle unter dem Bodeneise die allmälige Zunahme der Temperatur zu erproben und genau zu messen. Ich hoffe, daß die Academie diese Arbeit übernehmen wird.

Daß die Nivellirung des Kaspischen Meeres beendet, und das Niveau desselben nach einer vorläufigen Berechnung 94,9 Par. Fuß niedriger als das Niveau des schwarzen Meeres gefunden ist, werden sie schon aus den Zeitungen erfahren haben.

XXV. Zu- und Aufgang des Hudsonflusses bei Albany (42° 39' 3" N. und 73° 44' 49" O. Greenw.) im Staat New-York. (Etwa zwischen der Breite von Rom und Livorno!!).

Geschlossen oder Verstopft durch Eis.	Offen oder vom Eise frei.	Dauer der Belegung mit Eis.
1817 Dec. 7	1818 März 25	108 Tage
1818 - 14	1819 Apr. 3	110 -
1819 - 13	1820 März 25	102 -
1820 Nov. 13	1821 - 15	123 - ¹⁾
1821 Dec. 13	1822 - 15	92 -
1822 - 24	1823 - 24	90 -
1823 - 16	1824 - 3	78 - ²⁾
1825 Jan. 5	1825 - 6	60 -
1825 Dec. 13	1826 Febr. 26	75 -
1826 - 24	1827 März 20	86 -
1827 Nov. 25	1828 Febr. 8	50 ungefähr ³⁾
1828 Dec. 23	1829 Apr. 1	100 Tage
1830 Jan. 11	1830 März 15	63 -
1830 Dec. 23	1831 - 15	82 - ⁴⁾
1831 - 5	1832 - 25	111 -
1832 - 21	1833 - 21	83 - ⁵⁾
1833 - 13	1834 Febr. 24	73 -
1834 - 15	1835 März 23	100 - ⁶⁾
1835 Nov. 30	1836 Apr. 4	125 -

(*American Almanac f. 1837.*)

- 1) Dieser Winter, und die 1740 bis 1741, 1764 bis 1765 und 1779 bis 1780 waren die vier einzigen in einem Jahrhundert, in welchen der Hudson bei New-York (40° 42' 40" N. und 74° 1' 8" O. Grw.) zufror.
- 2) Am 11. Jan. 1824 war der Fluß vom Eise frei und blieb es einige Tage.
- 3) Mehrmalige Aufthauung in diesem Winter. Am 21. Dec. zum zweiten Male geschlossen.
- 4) Am 10. Jan. 1831 abermaliges Zufrieren, nach Aufthauung durch heftigen Regen.
- 5) Aufgehend 3. Jan., wieder zufrierend 11. Jan.
- 6) Am 17. März, der Stadt gegenüber frei vom Eise.